N° d'ordre : 134

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

André DARTIGUES

Contribution à l'étude de la mobilité de la réserve en zinc du sol. Application à l'alimentation du Maïs dans le sud-ouest atlantique.

Soutenue le 19 juin 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. R. DAVID, Professeur ..... *Président*
J. RIBÉREAU - GAYON, Professeur ..
J. BOUARD, Maître de Conférences ... } *Examinateurs*
R. BLANCHET, Docteur ès sciences .. }

— 1970 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543506_0004

N° d'ordre : 134

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

André DARTIGUES

Contribution à l'étude de la mobilité de la réserve en zinc du sol. Application à l'alimentation du Maïs dans le sud-ouest atlantique.

Soutenue le 19 juin 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. R. DAVID, Professeur ..... *Président*
J. RIBÉREAU - GAYON, Professeur ..
J. BOUARD, Maître de Conférences ... } *Examinateurs*
R. BLANCHET, Docteur ès sciences .. }

— 1970 —

Université
De B O R D E A U X

F A C U L T E DES S C I E N C E S
351, cours de la Libération - TALENCE

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER .....*Professeur à la Sorbonne*
M. PISOT .....*Professeur à la Sorbonne*
Mlle JOSIEN .....*Professeur à la Sorbonne*
M. MILLOUX
M. DANGEARD
M. CAU
M. GENEVOIS

Professeurs :

M. BRUS .....*Chimie*
M. AVEL .....*Zoologie et physiologie animale*
M. ROUSSET .....*Physique générale*
M. ROGER .....*Mécanique rationnelle*
M. WEILL .....*Anatomie comparée et embryogénie*
M. DUFRESNOY .....*Mathématiques générales*
M. LAFON .....*Physiologie générale*
M. BOUNHIOL .....*Biologie animale*
M. SERVANT .....*Physique*
M. CALAS .....*Chimie organique*
M. GAY .....*Cristallographie et minéralogie*
M. PACAULT .....*Chimie physique*
M. SCHOELLER .....*Géologie*
M. DAVID .....*Physiologie végétale*
M. COLMEZ .....*Méthodes mathématiques de la physique*
M. CAMBAR .....*Biologie animale*
M. VIGNEAUX .....*Géologie*
M. PANOUSE .....*Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)*
M. ARZELIES .....*Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)*
M. RIBEREAU-GAYON J..*Oenologie et chimie agricole*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

M. RISS .....*Mathématiques*
M. GUIZONNIER .....*Physique*
M. HAGET .....*Zoologie expérimentale*
M. SEMIROT .....*Astronomie*
M. CHASTEL .....*Physique nucléaire*
M. HAGENMULLER .....*Chimie minérale*
M. CREAC'H .....*Biologie animale*
M. LOUDETTE .....*Mécanique physique*
M. PATY .....*Chimie*
M. BORDES .....*Préhistoire*
M. SECHET .....*Botanique*
M. BAGANAS .....*Mathématiques*
M. VALENTIN .....*Radioélectricité*
M. ENNOUCHI .....*Géologie*
M. EYME .....*Botanique*
M. RUAMPS .....*Physique électronique*
M. FRAINNET .....*Chimie organique*
M. HOARAU .....*Chimie physique*
M. MARCHAND .....*Chimie*
M. LALANDE .....*Chimie appliquée*
M. GOTTIS .....*Géologie dynamique*
M. LEMANCEAU .....*Chimie*
M. CARDO .....*Psychophysiologie*
M. ROCH .....*Physique*
M. BELLON .....*Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)*
M. CLASTRE .....*Cristallographie physique*
M. JOUSSOT-DUBIEN ...*Chimie*
M. VALADE .....*Chimie organique*
M. SURDIN .....*Automatique*
M. LABOUESSE .....*Biochimie*
M. BLONDEL .....*Mathématiques*
M. SOURISSEAU .....*Chimie*
Mlle FAURE-MURET ....*Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)*
M. CLIN .....*Géologie*
M. LOCHET .....*Physique*
M. VINDT .....*Biologie végétale*
M. REGNIER .....*Mathématiques*
Mlle LAFFITTE .....*Physique*
M. DESTRIAU .....*Chimie*
M. PETIT .....*Physique corpusculaire*
M. BARAUD .....*Chimie biologique*
M. EMBERGER .....*Géologie*
M. BOTHOREL .....*Chimie*
M. CHARRU .....*Physique*
M. SIMONOFF .....*Chimie physique*

M. LASCOMBE.....*Chimie*
M. RIMPAULT .....*Physique théorique*
M. BARETS .....*Biologie animale*
M. PINEAU .....*Chimie*
M. LEVEQUE .....*Géologie approfondie*
M. BOUSSEAU .....*Physique*
M. MENNRATH .....*Physique*
M. ANDRE .....*Biologie générale*
M. BOUAS-LAURENT ....*Chimie organique*
M. MARTINET .....*Calcul infinitésimal*
M. RIBEREAU-GAYON P..*Chimie oenologie*
Mlle DUTRIEU .....*Physiologie animale*
M. MOYES .....*Géologie*
M. N.....*Informatique*

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT .....*Physique*
M. BERNET .....*Génétique*
M. FRESNEL .....*Mathématiques*
M. LUTZ .....*Botanique*
M. MOULINES .....*Chimie*
M. MENDES-FRANCE ....*Mathématiques*
M. POUCHARD .....*Chimie minérale*
M. SARDOS .....*Physique*
M. DUMERY .....*Mécanique*
M. GARNIER.....*Biophysique*
M. LESCA .....*Mathématiques*
M. ARTOLA .....*Mathématiques*
M. DRESS .....*Mathématiques*
M. BOUARD .....*Biologie végétale*
M. DE MAHTAN .....*Mathématiques*
M. ABGRALL .....*Physique théorique*
M. MINNAERT .....*Physique théorique*
M. N.....*Chimie minérale*

Conseiller Administratif :

M. LLORENS

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MOBILITE DE LA RESERVE EN ZINC DU SOL.

Application à l' alimentation du Maïs dans le Sud-Ouest atlantique.

A. DARTIGUES.

AVANT-PROPOS

Il nous est très agréable de remercier ici tous ceux qui nous ont apporté leur aide et leurs conseils au cours de ce travail.

Nous tenons particulièrement à manifester notre respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur DAVID, qui nous a fait l'honneur de présider notre Jury ; à Monsieur le Professeur J. RIBEREAU-GAYON, qui nous a témoigné une grande bienveillance en acceptant le sujet de ce travail ; à Monsieur BOUARD, Maître de conférences, qui a bien voulu participer à ce Jury, ainsi que Monsieur BLANCHET, Directeur de la Station d'Agronomie de Toulouse (I. N. R. A.), que nous remercions très chaleureusement pour les conseils et les encouragements amicaux qu'il nous a prodigués.

Nous exprimons notre vive reconnaissance à Monsieur HENIN, Chef du Département Agronomie de l'I. N. R. A., pour avoir permis la poursuite et la présentation de ce travail, et à Monsieur DELMAS, Directeur de la Station d'Agronomie du Centre de Recherches de Bordeaux (I. N. R. A.), qui nous a témoigné une constante sollicitude et accordé les moyens de poursuivre notre tâche.

Nos très cordiaux remerciements vont aussi à tous nos collègues et amis de la Station d'Agronomie de Bordeaux (I. N. R. A.) pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée, en particulier Monsieur LUBET, sans qui ce travail n'eût pas été possible et qui a mis à notre disposition ses nombreuses observations ainsi que les résultats de ses essais culturaux au champ ; Monsieur BORDESSOULLES, qui nous a beaucoup aidé pour nos essais sous serre ; Monsieur THEILLER, Directeur du Laboratoire d'analyse des Sols du Centre de Recherches de Bordeaux pour l'amabilité avec laquelle il a toujours mis à notre disposition son appareil de spectrophotométrie d'absorption atomique.

S O M M A I R E

1. PREMIERE PARTIE - INTRODUCTION.

1.1 - Le zinc. Son rôle dans la plante ; son importance et son comportement dans le sol.

11.1 - Historique.

11.2 - Rôle physiologique.

11.3 - Distribution du zinc dans la nature.

1) Les roches et les minéraux.

2) Le zinc dans les terres arables.

11.4 - Les facteurs qui mettent en jeu la disponibilité du zinc du sol.

1.2 - L'analyse du sol et de la plante.

12.1 - Les objectifs de l'analyse.

12.2 - Description des méthodes. Imperfections et limites.

122.1 - Analyse végétale.

122.2 - Analyse du sol. Les formes dites "assimilables" ; les réserves ; difficultés dans le choix d'un réactif d'extraction ; réactifs conventionnels.

Bibliographie. Exemples.

122.3 - But recherché.

2. DEUXIEME PARTIE - RAPPELS SUR LA DYNAMIQUE DES ECHANGES D'IONS DANS LE SOL. HYPOTHESES DE TRAVAIL.

2.1 - Généralités. Propriétés physico-chimiques des sols. Etat des ions minéraux ; relations avec les plantes.

2.2 - Mouvements d'ions dans le sol.

2.3 - Interactions racines - sols.

2.4 - Application au zinc du concept dynamique.

24.1 - Introduction.

24.2 - Hypothèses de travail.

1) Possibilités d'emploi de la dilution isotopique du zinc.

2) Modèle expérimental de racine par échangeurs d'ions.

24.3 - Conclusions.

3. TROISIEME PARTIE - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MOBILITE DES IONS ZINC DANS LE SOL.

3.1 - Schéma de la mesure des disponibilités du zinc.

3.2 - Analyse et détermination des paramètres

32.1 - Approche expérimentale.

321.1 - Dilution isotopique du zinc en sols acides et alcalins. Problèmes posés.

321.2 - Conditions d'emploi des résines échangeuses d'ions pour la désorption du Zn et la détermination du paramètre (R_r).

1) Désorption par résines cationiques.

2) Désorption par résines cationiques + anioniques. Problèmes posés par variation du pH.

3) Conclusions.

321.3 - Conditions opératoires requises pour la détermination des paramètres (C) et (R_e).

1) Conditions d'extraction du Zn du mélange isotopique.

2) Schéma de la détermination de (C) et (R_e).

321.4 - Conclusions.

32.2 - Etude détaillée d'une technique expérimentale.

322.1 - Choix du rapport sol/solution.

322.2 - Agitation et température.

322.3 - Choix des caractéristiques de l'échangeur d'ions et de la durée de la désorption.

3.3 - Protocole expérimental proposé pour la mesure des disponibilités du zinc.

33.1 - Dilution isotopique, désorption et extraction du Zn 65 ; mesures de radioactivité.

33.2 - Extraction du zinc et dosage par absorption atomique.

3.4 - Exemple pratique de calcul.

4. QUATRIEME PARTIE - COMPARAISON DE LA QUANTITE DE ZINC DU SOL DESORBEE SUR RESINES ET DE LA QUANTITE ABSORBEE PAR LA PLANTE.

4.1 - Mesure des exportations de zinc par le Maïs en pots de culture.

4.2 - Mesure des quantités de zinc fournies par la désorption.

4.3 - Discussion.

4.4 - Conclusions. Validité du système.

5. CINQUIEME PARTIE - RECHERCHE D'UNE APPLICATION AGRONOMIQUE.

5.1 - Introduction.

5.2 - Etude expérimentale de dilution isotopique et de désorption du Zn-65 à équilibre partiel.

5.3 - Essai d'applications agronomiques.

53.1 - Protocole expérimental de calcul des disponibilités.

53.2 - Résultats obtenus.

532.1 - Analyse globale des résultats. Diagnostic des carences.

532.2 - Valeur comparative des quantités de zinc exportées au champ par une culture et des quantités disponibles.

532.3 - Etude expérimentale des variations de quelques caractères du milieu susceptibles de modifier la disponibilité en zinc du sol.

1) pH ;

2) acide phosphorique ;

3) matières organiques.

5.4 - Conclusion de la cinquième partie.

6. CONCLUSIONS GENERALES.

P R E F A C E

Les troubles de carence en oligo-éléments chez les végétaux prennent depuis quelques années une grande importance en agriculture. Ces troubles de la nutrition sont le plus souvent liés à l'évolution rapide des techniques culturales, principalement après la dernière guerre.

En 1961, une carence en zinc sur Maïs était diagnostiquée dans la région d'Orthez (Pyrénées-Atlantiques) (97). Les années suivantes, elle était signalée dans cette même région et dans le département des Landes, couvrant un vaste secteur du Bassin de l'Adour. Actuellement, on la rencontre sur de nombreuses terres à Maïs : Bretagne, région parisienne et certains sols calcaires des Charentes.

Le caractère de gravité de cette carence, qui peut se traduire par une baisse très sensible des rendements, ses incidences sur l'économie régionale - étroitement liée à la culture du Maïs - ont conduit la Station d'Agronomie du Centre de Recherches de Bordeaux (I.N.R.A.) à se fixer trois objectifs d'étude :

- en urgence, préciser les remèdes propres à supprimer les états de déficience dans les sols et fixer les conditions d'application des produits de traitement à base de sels de zinc (35) (40) ;

- rechercher ensuite les causes qui ont provoqué l'apparition de ces déficiences (36 ; 38);

- enfin, essayer d'apporter des éléments nouveaux d'appréciation dans les méthodes qui visent à étudier les conditions de la fourniture du zinc à la plante par le sol.

Ce dernier objectif constitue le thème de cette étude, ainsi que la contribution à une meilleure connaissance des sols du Sud-Ouest atlantique.

1. Première Partie

INTRODUCTION

Avant de définir les buts de cette étude et les moyens mis en oeuvre, il paraît utile d'en limiter le cadre en rappelant les données qui conduisent à placer le zinc parmi les éléments essentiels à la vie des plantes, en situant celui-ci dans son état naturel et en décrivant brièvement les techniques analytiques qui visent à préciser son comportement dans le sol et à apprécier ses disponibilités vis-à-vis de l'alimentation de la plante.

1.1 - LE ZINC. SON ROLE DANS LA PLANTE. SON IMPORTANCE ET SON COMPORTEMENT DANS LE SOL.

11.1 - Historique.

Les premiers travaux concernant le zinc furent effectués en France dès 1907 (57 ; 58 ; 59 ; 78 ; 79 ; 80) ; ils montrèrent que cet élément chimique est utile à la croissance des plantes. Son rôle indispensable ne fut généralement admis que vers 1926 (101 ; 102). L'année suivante, les premières carences en zinc sur cultures de plein champ étaient découvertes en Floride (2). Pour la première fois en 1931 des essais de traitement de carences en zinc étaient effectués avec succès sur arbres fruitiers (29). Les symptômes de carence étaient ensuite reproduits artificiellement sur végétaux alimentés à l'aide de solutions nutritives contrôlées (56).

Les travaux entrepris jusqu'à ce jour sur le zinc sont très nombreux ; ils intéressent différentes espèces végétales et des conditions de culture très variées. En France, les carences en zinc ont été retrouvées sur arbres fruitiers (60 ; 86 , 87 ; 28 ; 42 ; 43 ; 44) et sur cultures annuelles, Lin et Maïs en particulier (4 ; 97).

11.2 - Rôle physiologique du zinc.

Le zinc, oligoélément dynamique, est indispensable à la vie des plantes. C'est un composant nécessaire de plusieurs systèmes enzymatiques qui régularisent diverses activités du métabolisme, notamment les processus d'oxydo-réduction.

Chez les végétaux, l'un des aspects les plus caractéristiques de la carence zincique est la réduction de l'allongement de la tige, provoquant le phénomène de "rosette" chez les arbres fruitiers et le Lin et le raccour-

cissement des mérithalles (Maïs, etc.). Ces anomalies sont directement liées à une insuffisance de production des auxines, substances motrices de la croissance, par manque de zinc.

Chez le Maïs, outre la manifestation de symptômes de carences - décrits par ailleurs - sur le système foliaire (36), les conséquences de ces troubles de l'alimentation sont particulièrement graves : croissance réduite, stérilité des organes floraux accrue, maturité des graines retardée, rendements des récoltes fortement diminués (40).

II.3 - Distribution du zinc dans la nature.

1) Les roches et les minéraux.

Le zinc est un des métaux les plus uniformément distribués dans les roches. On le rencontre plus particulièrement à l'état de sulfures (BLENDE) ou de carbonates (SMITHSONITE) (50). Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est comprise entre 65 et 80 mg par kg (50 ; 77). Elle peut varier suivant la genèse des roches, de 130 mg par kg dans les roches éruptives basiques, à 60 mg par kg dans les roches éruptives acides, et 80 mg par kg dans les roches sédimentaires (112). Les schistes argileux contiennent dix fois plus de zinc que les grès ; les roches calcaires et dolomitiques ont un taux de zinc compris entre 3 et 15 % de celui de la moyenne de la croûte terrestre (67).

2) Le zinc dans les terres arables.

Les sols montrent moins de variation dans les teneurs en zinc que les roches qui les ont formés. La désagrégation des roches carbonatées, pauvres en zinc, favorise la formation de sols relativement riches en zinc, mais les sols sableux restent les plus pauvres. C'est entre 40 et 100 mg par kg que se situe la teneur moyenne des sols en zinc (104 ; 84 ; 112). Ces concentrations peuvent varier entre 10 et 300 mg par kg (119).

La décomposition des débris organiques du couvert végétal contribue à l'enrichissement en éléments minéraux des horizons de surface des sols (54). C'est ainsi qu'il y a plus de zinc total près de la surface qu'en profondeur

(106). Les mécanismes des migrations du zinc le long du profil pédologique sont assez mal connus ; la mobilité du zinc peut être favorisée par la formation de composés organozinciques solubles, et son déplacement est fonction du régime hydrique des sols.

Dans le domaine agronomique, le rôle des colloïdes minéraux dans les processus de rétention des ions en général reste fondamental et c'est le mécanisme de l'adsorption des ions qui conditionne pour une large part, avec la réaction du sol, la mobilité du zinc et, par conséquent, sa disponibilité pour la plante.

II.4 - Les facteurs qui mettent en jeu la disponibilité du zinc du sol.

En prenant comme moyenne la concentration de 58 mg de zinc par kg de terre (112), on peut estimer que la réserve est comprise entre 120 et 170 kg de zinc par hectare cultivable pour la couche de sol habituellement travaillée et fertilisée. Or, une culture de maïs, par exemple, qui produit en moyenne par hectare 15 tonnes de matière sèche contenant 20 mg de zinc par kg, mobilise au cours d'un cycle végétatif un total de 300 grammes de zinc par ha. On voit que les réserves du sol devraient seules suffire pour couvrir les besoins des cultures pendant une durée quasi illimitée. En réalité, une faible fraction seulement des réserves totales du sol en zinc est disponible pour les besoins des cultures et se trouve quelquefois insuffisante.

Un certain nombre de facteurs physico-chimiques et biologiques sont reconnus comme jouant un rôle important dans la fourniture du zinc :

- Les colloïdes minéraux du sol constituent la base du mécanisme de rétention et d'échange des ions du sol. Le zinc, participant comme la plupart des métaux aux processus d'échanges cationiques, est fortement retenu par les argiles (63 ; 47 ; 54 ; 23 ; 90 ; 81 ; 45).

- Le pH du sol est un facteur essentiel intervenant sur la disponibilité du zinc (36). Dans la région du Sud-Ouest, la mise en évidence d'une relation étroite entre l'élévation du pH des sols et la fréquence d'apparition de la carence en zinc sur Maïs a fourni l'explication de ces troubles de la nutrition (38). Dans cet exemple d'étude, le pH eau de 6,4 est considéré comme

une valeur critique. Bien avant, des observations de carences en zinc ont été faites sur des sols à pH compris entre 6 et 8 (30). On admet que dans les sols à réaction alcaline le zinc est en partie insolubilisé sous forme de zincates et d'hydroxydes (13 ; 65), rendant une partie du zinc indisponible pour les plantes.

- Les déficiences en zinc ont souvent été associées aussi à la présence de quantité importantes de phosphates dans les sols. Les deux hypothèses de la formation de phosphates de zinc insolubles au niveau du sol et d'un antagonisme phosphore - zinc au niveau des racines et dans la tige sont proposées (100 , 26 ; 41).

- Le rôle joué par les matières organiques sur les conditions de l'alimentation en zinc des plantes a fait également l'objet de nombreuses études. Le zinc peut être retenu par chélation ou par complexation, de la même manière que les métaux divalents (10 ; 21), et ce sont les composants humiques et fulviques de la matière organique du sol qui sont les éléments les plus actifs de la chélation. L'absorption du zinc par les plantes peut être fortement diminuée à la suite d'un blocage par des extraits aqueux de matières organiques (82). Différents mécanismes de formation des complexes organométalliques ont été décrits (85).

- L'action de certains cations sur l'absorption du zinc par les plantes a été signalée (fer - magnésium).

Le rôle physique du milieu est susceptible en outre de modifier la disponibilité du zinc dans les sols : compacité, degré d'humidité, température (116 ; 8 ; 9).

1.2 - L'ANALYSE DU SOL ET DE LA PLANTE.

12.1 - Les objectifs de l'analyse.

L'appréciation agronomique de la nutrition minérale des plantes, qui met en jeu la disponibilité des éléments minéraux dans le sol, est généralement basée sur l'analyse ; elle soulève un certain nombre de difficultés qui font qu'aucune des techniques d'analyse du sol et de la plante ne s'est effectivement imposée.

Ces difficultés ont surtout pour cause l'insuffisance de nos connaissances en matière de relations entre sol et plante, et l'imperfection des techniques , elles se traduisent le plus souvent par l'absence de correspondance étroite entre le rendement des cultures et la concentration de l'élément dosé, considéré comme facteur limitant du développement. Les relations qui ont été établies ne s'appliquent qu'à des situations culturales bien définies, ce qui limite leur généralisation.

Malgré ces difficultés, la préoccupation constante des agrochimistes est de faire de l'analyse, orientée vers l'étude des problèmes de nutrition, un outil de contrôle utile mais aussi de plus en plus sûr.

Avant d'exposer plus en détail le but du travail qui est présenté ici, et qui est une participation à cet effort analytique, il sera fait brièvement une description des principales méthodes d'analyse du zinc dans le sol et la plante, avec leurs imperfections et leurs limites.

12.2 Description des méthodes d'analyse ; imperfections et limites : application au zinc.

122.1 - L'analyse végétale.

Deux écoles se distinguent :

- l'une rassemble les procédés basés sur l'analyse globale des principaux éléments nutritifs, soit dans la plante entière, soit, plus fréquemment, dans un organe de référence qui est la feuille. L'analyse foliaire (69), effectuée à partir de la matière végétale sèche, renseigne sur le niveau de l'absorption des principaux ions alimentaires ;

- l'autre apprécie le dynamisme des phénomènes de nutrition par l'analyse d'extraits frais d'organes (98).

Dans le cas du zinc, le diagnostic foliaire est encore seul pratiqué ; il se limite souvent à la seule détermination du zinc. De très nombreux exemples d'analyses ont été fournis ; le tableau I reproduit quelques-uns de ces résultats, cités dans la bibliographie (36).

Il apparaît que l'on ne peut espérer une interprétation valable de tels résultats que dans des cas extrêmes de concentrations très faibles ou élevées, qui ne peuvent prêter à équivoque ; assez souvent, le doute subsistera en l'absence de normes de référence absolues. Le problème devient encore plus délicat lorsqu'on tient compte du fait que l'aptitude des plantes à utiliser le zinc du sol peut être très différente d'un genre, d'une espèce, voire d'une variété, à l'autre. Un certain nombre de cultures ont été classées selon leur degré de sensibilité à la carence en zinc. Le tableau II - cité en (36) - est reproduit page 14.

Le diagnostic foliaire, de même que l'analyse pratiquée sur les sucs extraits des tissus conducteurs, ne se limite pas à la définition d'un seul critère pour juger de la suffisance ou de l'insuffisance d'un élément dans la plante.

L'élaboration de la matière végétale nécessite la combinaison équilibrée des éléments chimiques. L'équilibre acido-basique qui s'établit au sein de la matière vivante constitue un mécanisme fondamental, qui est une des bases des études actuelles de l'alimentation des plantes. On sait que des rapports d'antagonisme ou de synergie s'établissent entre certains ions. Ainsi, par ses fonctions physiologiques propres, le zinc est-il en relation étroite avec le métabolisme du phosphore, celui du fer, etc... Seule une étude biochimique complète peut permettre d'apprécier les déséquilibres provoqués par une déficience en zinc. L'établissement de tels bilans est riche d'enseignements mais long et délicat, exigeant une parfaite maîtrise de l'analyse, et réservé à des recherches particulières.

L'analyse végétale . orientée vers un but agronomique se limite actuellement à l'emploi de rapports simples de dépendances entre le zinc et certains éléments minéraux ; des exemples démontrent qu'une telle méthode est en mesure d'assurer un meilleur diagnostic des conditions de l'alimentation en zinc des plantes (40).

Tableau I

TAUX DE ZINC DANS LES VEGETAUX.
(dosages sur les feuilles en mg de zinc par kg de matière sèche)

Cultures	Niveau d'apparition des symptômes de carence	Taux moyens
Arbres fruitiers -		
noyers	11 - 22	16 - 30
pommiers	5 - 10	
"	1,2 - 2,3	9,6 - 10,8
"	< 14	
pêcher	6 - 15	6 - 43
"	3,5 - 25,4	6 - 140
abricotier	24 - 30	19 - 31
poirier	9,9 - 16	
Plantes annuelles -		
avoine	20	
lin	18	32 - 83
luzerne	8	13,8
maïs	14,6 - 15,1	> 15
"	14	17
"	11	15
"	11 - 11,9	12,5 - 13,7
pomme de terre		30 - 87
tomate	6 - 8,7	13
trèfle	15	

Tableau II

SENSIBILITE DES PLANTES A LA CARENCE EN ZINC.
d'après VIETS et al., 1954 (111).

espèces très sensibles	espèces moyennement sensibles	espèces peu sensibles
haricots	betteraves sucrières	asperges
houblon	luzerne	avoine
lin	oignon	blé
maïs	pomme de terre	carotte
ricin	sorgho	carthame
soja	tomate	graminées des prairies
vigne trèfle roug	trèfle rouge	menthe
oranger	cerisier (*)	moutarde
citronnier (*)	poirier (*)	orge
pêcher (*)	pommier (*)	pois
troène (*)		seigle

* : espèces ajoutées au tableau cité.

122.2 - L'analyse du sol.

Les agrochimistes, il y a près d'un siècle, ont d'abord cherché à mesurer la fertilité du sol par le dosage de ses constituants essentiels ; pour cela, ils dosaient la totalité des éléments du sol après solubilisation à l'aide d'acides concentrés. Ils se sont vite aperçus que les résultats ne correspondaient pas à la réponse de la plante soumise à certaines conditions expérimentales. L'idée que seulement une fraction des réserves, particulièrement mobile, suffit pour assurer l'alimentation des plantes, orienta les recherches vers la définition et la détermination dans les sols des fractions des éléments nutritifs présumées assimilables par les cultures.

Par la suite, le perfectionnement des techniques de dosage et une connaissance plus approfondie des problèmes de la nutrition firent qu'on s'intéressa de plus en plus aux oligoéléments du sol. Dans ce domaine, aussi bien que dans l'étude des éléments majeurs, de nombreuses méthodes de séparation des fractions les plus efficaces ont été proposées.

Bien qu'elles rendent à l'Agriculture des services incontestables, ces méthodes conventionnelles, mises au point au cours d'expériences culturales bien définies, ne donnent pas de bons résultats dans tous les types de sols.

Les études effectuées sur le zinc ont suivi l'évolution des idées en matière d'analyse du sol. Pour certains auteurs (84), il est encore souvent possible de prévoir des carences en oligoéléments par la détermination des quantités totales dans le sol ; mais, selon d'autres, il est préférable de rechercher les éléments "assimilables" à l'aide de réactifs dilués (120). Jusqu'à ces dernières années, cette méthode avait encore la faveur de la plupart des agrochimistes.

On a reporté dans le tableau III les principaux modes d'extraction du zinc "assimilable du sol, avec quelques niveaux de concentration dans le cas de réponse des cultures à des apports de zinc.

Essais de comparaison de quelques méthodes d'extraction.

En face du nombre élevé des réactifs du zinc, certains auteurs ont recherché les corrélations pouvant s'établir entre les quantités de zinc données, trouvées par l'emploi de ces réactifs, et l'absorption correspondante par diverses cultures.

Tableau III

Méthodes d'extraction		Niveau de carence	Sols et cultures
Solutions à base de sels d'ammonium			
acétate à pH 4,6	(73)	< 0,6	sols divers
acétate ou citrate + tétrachlorure de carbone + dithizone	(99)	< 0,55	maïs
acétate + sulfate + acide acétique pH 4	(7)	non fixé	sols divers
acétate (0,5 N) + acide acétique (0,5N) pH 4,65	(70)	non fixé	sols divers
nitrate (N), pH 7	(89)	< 0,25	maïs
Sels de calcium			
chlorure de calcium (N)	(83)	non fixé	cultures & sols divers
Sels de magnésium			
chlorure (2N)	(103)	< 0,4	millet
sulfate (0,1N)	(12)	< 3,5	blé
		< 6,6	orge
Sels de potassium			
chlorure (2N) (0,5N) + acide acétique, pH 3,2	(54)	non fixé	plantes diverses / sols divers
chlorure (N), pH 7	(89)	< 0,2	maïs
nitrate (N)	(96)	non fixé	sols divers
nitrate (N) + acide nitrique, pH 3	(52)	non fixé	sols divers
Solutions acides			
acide acétique 2,5 %	(108)		
acide chlorhydrique, pH 2 fin extract.	(64)	non fixé	sols divers
acide chlorhydrique (0,1N)	(117)	<0,5 à 0,9	maïs terres acides
" (N)		<0,8 à 1,3	maïs
" (0,1N) et alcalinité titrable à pH 5,0	(91)		
acide chlorhydrique (0,2N)	(110)	<1,2 à 3,3	maïs
" (N)	(76)	non fixé	sols divers, maïs
" (0,05) + acide sulfurique 0,05	(118)	non fixé	sols divers / maïs / sorgho
acide nitrique (N)	(96)	non fixé	sols calcaires
Solutions complexantes			
E.D.T.A. (0,05M) pH9 (sel disodique de l'ac.éthylène diamine tétraacétique	(113)	non fixé	sols forestiers
E.D.T.A. (0,05M) pH 7,0	(118)	< 1,0	sols divers

On citera quelques-unes de ces études les plus récentes. Sur des terres de natures physico-chimiques très différentes (74), les extractifs suivants ont été comparés : aspergillus niger,
HCl (0,1 N),
dithizone,
sulfate de magnésium (0,2 M),
avec le Maïs comme plante test.

On a classé comme suit les quantités de zinc extraites du sol :
a. niger > HCl (0,1 N) > dithizone > SO_4Mg (0,2 M).

HCl (0,1 N) est supérieur aux autres réactifs si on fait intervenir le logarithme de l'extrait et le pH du sol dans une équation de régression.

Sur sols carbonatés (96), il n'a pu être établi de corrélation directe entre les taux de zinc dans les plantes et les quantités extraites par : NO_3H (N),
ClH (N),
CH_3COO^- tamponné à pH 4,5,
NO_3K (N).

Ailleurs, en l'absence de tests biologiques (62 ; 94), des résultats comparables ont été obtenus entre : a. niger
$CH_3COO\ NH_4$ (0,5M) à pH 4,8,
E.D.T.A.

La comparaison des trois extractifs (103) : $Cl_2\ Mg$ (2N),
HCl (0,1 N),
dithizone,
montre que les meilleurs résultats sont obtenus avec $Cl_2\ Mg$ (2N) en culture de millet, avec comme coefficients de corrélation $r = 0,93^{++}$ pour Cl_2Mg (2N), $r = 0,73^{++}$ pour HCl (0,1N) et $r = 0,63^{+}$ pour dithizone.

En sols calcaires, avec le Maïs comme plante-test (107), le réactif E.D.T.A. (0,01M) + $(NH_4)\ \ CO_3$ (M) à pH 8,6 permet une bonne sélection des sols déficients ou non en zinc. Donnant sensiblement les mêmes résultats, la méthode à la dithizone est jugée moins commode et plus longue.

Entre : Cl_2 Mg (2N),
HCl (0,1N),
HCl (N) (76)

et en utilisant le Maïs, la meilleure relation a été obtenue avec Cl_2 Mg : (r = 0,663), HCl (0,1N) : (r = 0,297) et HCl (N) : (r = 0,301).

En comparant : a) HCl (0,05N) + SO_4H_2 (0,025) ;
b) HCl (0,1N) ;
c) E.D.T.A. (0,05) à pH 7,0 (118) ;

avec deux cultures : Maïs et Sorgho, et des sols différents, les corrélations suivantes ont été trouvées :

réactifs a), Maïs, r = 0,89 ; Sorgho, 0,70 ;
" b), " r = 0,82 ; " 0,63 ;
" c), " r = 0,62 ; " 0,44.

Récemment, une étude intéressant huit extractifs et six cultures : Trèfle, Orge, Laitue, Pois, Maïs, Haricot, a donné pour le Maïs les résultats suivants (95) :

Tableau IV

COEFFICIENTS DE CORRELATION ENTRE LE ZINC DANS LE MAIS, LE ZINC EXTRAIT, LE TAUX DE CARBONATES EN SOLS CALCAIRES ET NON CALCAIRES.

Réactifs	corrélation simple entre plante et extrait.	corrélation multiple entre plante et extrait + taux de carbonate dans le sol.
KCl (N) pH = 7,0	0,53 +	0,69 +
$CaCl_2$ (N)	0,16	0,76 ++
NO_3NH_4 (N) pH = 7,0	0,47	0,71 ++
Acétate NH_4 + CCl_3 + dithizone 0,01 %	0,07	0,68 +
éthylène diamine (0,01M)	0,61 +	0,73 ++
E.D.D.H.A. (0,01) + acétate NH_4 (N)	0,68 ++	0,73 ++
C.D.T.A. (0,02M) + acétate NH_4 (N)	0,70 +	0,76 +
E.D.T.A. (Na_2-Ca) + acétate NH_4 (N)	0,39	0,67 +
niveau de signification : P = 1 % . . . . ++		
P = 5 % . . . . .+		

Pour l'ensemble des cultures expérimentées, les coefficients de corrélation multiples les plus significatifs sont donnés par KCl (N), NO_3NH_4 (N) et E.D.D.H.A.

Sur sols calcaires, un seuil de réponse du Maïs à des apports de zinc au sol a été déterminé pour chacun des réactifs :

KCl . . . . 0,20 mg de zinc par kg de terre ;
NO_3NH_4 . . 0,25 mg de zinc par kg de terre ;
E.D.D.H.A. 1,0 mg de zinc par kg de terre.

Dans ce cas, c'est ce dernier réactif qui différencie le mieux les terres déficientes en zinc des terres suffisamment pourvues.

Si la grande majorité des méthodes de détermination du zinc facilement labile du sol sont basées sur les seules données fournies par l'extraction chimique, certains travaux ont cherché à faire intervenir des éléments complémentaires d'appréciation de la fourniture en zinc, soit à partir de la mesure du pH du sol (62 ; 38 ; 74 ; 75), soit encore à partir du pH et du taux d'argile - permettant une meilleure corrélation entre ces différents facteurs, les quantités de zinc extraites et la réponse de la plante (74).

Malgré l'intérêt certain de ces méthodes, les progrès que l'on peut espérer dans l'avenir resteront sans doute encore limités à des cas particuliers et bien définis. C'est grâce aux connaissances et aux techniques nouvelles acquises en matière de physicochimie du sol que s'orientent maintenant les recherches.

122.3 - But recherché.

L'alimentation en continu des plantes est liée à un réapprovisionnement régulier de la solution du sol, dépendant étroitement des conditions physico-chimiques du milieu. On conçoit qu'une extraction chimique globale, qui n'est que le reflet "statique" d'une certaine fraction disponible des éléments nutritifs, soit en partie impuissante à traduire le phénomène propre de leur transfert du sol à la plante.

C'est vers un concept "dynamique" de la définition des réserves minérales du sol que les travaux actuels s'orientent de plus en plus. En mettant en lumière des mécanismes aussi complexes que les propriétés des argiles

et les lois d'échanges ioniques, les relations entre particules du sol et racines, ils ont conduit à la notion de flux d'ions.

L'importance des facteurs cinétiques et des mouvements d'ions du sol grâce auxquels les plantes s'alimentent ont été démontrés depuis l'emploi des isotopes radioactifs. Actuellement, on peut considérer qu'une large part des recherches relatives à la chimie du sol est consacrée à l'étude des mécanismes de diffusion des ions.

Notre but n'est pas d'étudier de nouveaux mécanismes, ni de proposer un essai de synthèse de nos connaissances en matière de relations ou interactions sol - racine ; bien plus modeste, il a voulu s'attacher, en partant de l'application de techniques et de principes nouveaux, à faire progresser un peu plus avant le domaine de l'analyse du sol et plus particulièrement celui du zinc.

2. Deuxième Partie.

RAPPELS SUR LA DYNAMIQUE DES ECHANGES D'IONS DANS LE SOL. HYPOTHESES DE TRAVAIL.

Les hypothèses de travail nous ont été fournies par un certain nombre d'études et de mises au point relatives aux phénomènes de diffusion des ions dans le sol et l'alimentation minérale des plantes (14 ; 15 ; 16 ; 17 ; 27 ; 32 ; 49 ; 98 b).

Sans vouloir présenter une bibliographie exhaustive sur ce vaste sujet, il paraît nécessaire d'en extraire ce qui concerne l'état et le mouvement des ions, les interactions entre racines et particules du sol. Dans ce contexte, on examinera ensuite plus particulièrement les possibilités qu'offre la notion de dynamisme des échanges ioniques pour l'étude des disponibilités du zinc à l'égard des plantes.

2.1 - GENERALITES. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS. ETAT DES IONS MINERAUX ; RELATIONS AVEC LES PLANTES.

Les sols sont constitués essentiellement par une fraction minérale (argiles, limons, sables) de granulométrie variable, et une fraction organique. Support de la plante, le sol est un réservoir pour l'eau et les substances nutritives. La composition des réserves minérales est surtout fonction de la nature de la roche-mère à partir de laquelle les sols se sont formés, mais également du climat et de l'intervention de l'homme.

C'est en raison de leurs propriétés de rétention et d'échange ioniques que les argiles jouent un rôle fondamental dans le mécanisme de la nutrition minérale des plantes. Grâce à ses propriétés colloïdales, l'argile retient une part importante des réserves minérales du sol :

réserves cationiques - H^+, NH_4^+, K^+, Na^+, Ca^{++}, Mg^{++}, microéléments

et anioniques - PO_4^{---}, SO_4^{--}, BO_3^{---}, MoO_4^{--}.

Aux colloïdes minéraux s'associent des colloïdes humiques, de caractère acide, constitués par les résidus des végétaux après décomposition, qui fixent également cations et anions . phosphore en particulier. Un certain caractère électropositif peut être attribué aux hydroxydes de fer et d'aluminium, qui peuvent retenir aussi des anions en milieu acide.

Le complexe colloïdal argilo-humique est le support et l'instrument de la fertilité du sol. Son "fonctionnement" a pu être expliqué grâce à l'emploi des isotopes radioactifs.

Par l'intermédiaire de la phase liquide qui imprègne les particules du sol et qui constitue la "solution du sol", on a pu montrer que la majorité des ions que l'on considérait comme fixés dans le sol sont en réalité animés de l'agitation thermique (6)."Ces ions se déplacent spontanément et continuellement dans tout l'espace accessible à la diffusion, depuis la solution du sol vers (ou dans) les particules solides, et simultanément de celles-ci dans la solution". Ce double flux s'observe aussi bien lorsque la solution s'enrichit en ions au contact de la terre que lorsqu'elle s'appauvrit ou qu'elle reste en équilibre. Ces phénomènes sont communs à de nombreux ions et on sait maintenant que toute modification de l'état d'équilibre ionique d'un sol, provoquée en un point du système, se traduit par une redistribution générale des ions au sein du "pool" ionique.

L'application au sol des lois de la thermodynamique chimique ont permis de mieux caractériser les échanges d'énergie d'adsorption et de désorption entre les ions et les colloïdes du sol. L'équilibre cinétique qui s'établit nécessairement entre les ions dans un même système sol-solution a conduit à la notion de potentiel électrochimique.

Les études des phénomènes de diffusion ionique conduisent à des applications agronomiques importantes, car ce processus donne lieu à un transport de matière et joue par conséquent un rôle dans l'alimentation des végétaux.

2.2 - MOUVEMENTS D'IONS DANS LE SOL.

Lorsque la plante absorbe des ions du sol, l'équilibre ionique entre la phase solide et la phase liquide du sol est rompu et des ions doivent se libérer de la phase solide pour rétablir l'équilibre.

De la même manière qu'il s'établit un courant d'électrons lorsqu'on rejoint les deux extrémités d'un conducteur électrique soumis à une différence de potentiel, dans le système sol-solution-racine le potentiel électrochimique conduit à un transport dirigé d'ions par diffusion ; l'intervention active et continue des racines maintient ce transport ionique pendant une période prolongée ; exprimé sous la forme d'une quantité d'ions déplacée par unité de temps, ce transfert est représenté par une intensité ou un flux ionique.

Les mouvements d'ions du sol comportent deux processus distincts.

1) Le transport par l'eau.

Ce courant est provoqué par la transpiration du végétal. Le tableau V indique, pour quelques éléments majeurs, les quantités transportées dans un sol de culture.

Tableau V

TRANSPORT D'ELEMENTS PAR COURANT D'EAU
(tiré de BLANCHET, 1966).

Eléments	Concentration de la solution du sol (mg/l)	Transport par 3 000 tonnes d'eau (en kg d'élément/ha)	Besoins d'une culture de céréale (kg/ha)	Importance du transport par rapport aux besoins
P	0,2	0,6	25	très insuffisant
K	10	30	120	insuffisant
Ca	200	600	75	larg. excessif
Mg	25	75	20	excessif

Ce déplacement, s'il est excédentaire pour les cations bivalents, est par contre nettement déficitaire pour assurer seul les besoins de la plante dans le cas du phosphore : 2,5 %, et du potassium : 25 %.

2) Le mouvement propre des ions.

Il correspond au transport par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrochimique consécutif à un enrichissement ou un appauvrissement du sol en un point donné et, comme on l'a vu, à une redistribution générale des ions au sein de la masse diffusible.

Les études du dynamisme des échanges ioniques, effectuées par les techniques de self-diffusion ou distribution isotopique, ont aussi montré l'influence de facteurs divers, notamment de la concentration des ions dans les phases liquides et solides du sol, du caractère propre des espèces ioniques, de la teneur en eau du système, de la granulométrie et de la structure du sol.

On a pu montrer ainsi que les racines sont capables d'absorber les réserves minérales du sol en ions K, Ca, Na, Mg, Mn, PO_4, sur des distances de quelques millimètres seulement pour PO_4, de quelques centimètres pour K et Na, en fonction des conditions du sol ; le transport par l'eau des ions Ca et Mg suffit, on l'a vu, à alimenter largement les racines.

La notion de mouvement d'ions dans le sol, acquise à la suite de longues recherches, est apparue fondamentale dans ses applications agronomiques. Le rôle du système radiculaire revêt en outre un très grand intérêt aux yeux de nombreux auteurs.

2.3 - LES INTERACTIONS ENTRE RACINES ET PARTICULES DU SOL.

A la théorie classique de l'alimentation des plantes à partir de la solution du sol s'est ajoutée celle des effets de contact racines - particules du sol (61 ; 72 ; 68 ; 88 , 31), montrant une intervention marquée de ces phénomènes dans l'absorption de certains ions, comme le fer en sols calcaires et le phosphore, éléments peu mobiles dans le sol.

Si la capacité cationique des racines, quoique influençant d'une manière certaine l'absorption des ions, ne paraît pas jouer un rôle essentiel dans ce processus (25 , 46), il n'en est pas moins admis que la nutrition minérale des végétaux est sous la dépendance étroite des équilibres physico-chimiques qui règlent les mouvements d'ions entre les deux systèmes colloïdaux : racine et sol. L'un est lié au métabolisme de la plante, dont les produits jouent le rôle d'accepteur à l'égard des ions minéraux, l'autre à des facteurs du sol, physiques, chimiques ou biologiques, interdépendants.

La mise en relief de l'importance des facteurs cinétiques et des mouvements d'ions dans les sols fait entrevoir la complexité des mécanismes qui règlent le "fonctionnement du sol". Toutefois, les progrès importants qui ont été faits dans le domaine théorique sont à la base de données nouvelles transposables dans la pratique agricole ; c'est ce qui a été tenté pour nombre d'éléments majeurs du sol en vue d'apprécier l'importance relative de divers mécanismes de la nutrition.

Parmi les éléments mineurs, le zinc est soumis aux mêmes règles en tant que cation et élément nutritif. C'est dans ce même contexte que l'étude de son dynamisme peut être envisagée.

2.4 - APPLICATION AU ZINC DU CONCEPT DYNAMIQUE. HYPOTHESES DE TRAVAIL.

24.1 - Introduction.

On a montré depuis longtemps que le zinc participe aux processus d'échange de la fraction argileuse (47) mais c'est une fraction seulement de la capacité d'échange des argiles qui serait spécifique de la fixation du zinc ; celle-ci se ferait principalement sous deux formes (90 ; 45) : l'une, facilement déplaçable, où le zinc se comporterait comme un ion bivalent , l'autre, plus énergiquement fixée, où interviendraient des liaisons chimiques du type Zn-O-Al ou Zn-O-Al, ou des ions complexes monovalents. L'importance du rôle joué par les substances organiques vis-à-vis de la rétention des ions, grâce aux liens particuliers qu'elles peuvent contracter avec certains métaux (complexes plus ou moins stables), incline à faire de la chimie des complexes organo-métalliques un chapître particulier d'études. Cependant, par son caractère colloïdal qui la relie aux argiles du sol, la matière organique participe intensément aux processus général d'absorption et d'échange ionique (85). Aussi, comme la plupart des métaux, le zinc par ses formes mobiles est-il disponible au sein du "pool" ionique. La diversité des mécanismes qui règlent dans le sol l'alimentation des plantes fait que leur étude ne peut être abordée que partiellement.

Toutefois, la notion de mobilité des ions, qui permet d'intégrer le phénomène fondamental de la diffusion et du transport ionique, constitue un progrès sensible sur l'analyse conventionnelle pour l'appréciation des disponibilités du sol en éléments minéraux. Les études de mouvements d'ions concernent le plus souvent des éléments tels que le phosphore, le potassium ou le calcium, ions aisément dosables par voie chimique. Il en va tout autrement pour les oligoéléments, dont le dosage délicat est rendu particulièrement difficile dans la solution du sol en raison de sa faible concentration. Le zinc ne manque pas à cette règle.

24.2 - Hypothèses de travail.

Dans le domaine des oligoéléments, les techniques isotopiques ont permis des études de diffusion dont l'exécution n'eut pas été possible sans cela. On a pu regretter que les oligoéléments utiles ne possèdent pas tous des isotopes radioactifs de longue durée de vis, car cela limite leur emploi. Le tableau suivant indique la période de quelques-uns d'entre eux.

Tableau VI

Cobalt 60	5,2 ans
Zinc 65	250 jours
Fer 59	45,1 jours
Manganèse 52 . . .	6,0 jours
Molybdène 99 . . .	2,8 jours
Cuivre 64	12,8 heures

Le zinc-65, grâce à sa longue période, se prête aisément aux études de mouvements dans le sol et dans la plante. Depuis de nombreuses années, il a été employé comme traceur dans des recherches très diverses qui intéressent l'adsorption sur les argiles, certaines interactions chimiques entre le zinc et d'autres éléments dont le sol et la plante sont le siège, l'absorption et la translocation du zinc dans les plantes et la migration le long des profils pédologiques. Par ailleurs, il a été à la base d'études sur les complexes organo-zinciques , enfin, il a pu servir à la mise au point d'une méthode de dosage du zinc dans le sol et les plantes (37). Cependant, à notre connaissance, les techniques utilisant le zinc radioactif comme moyen d'étude des mouvements du zinc dans le sol, dans leurs relations avec l'alimentation des plantes, n'ont pas été exploitées jusqu'à ce jour. C'est vers ce but que sont orientées nos recherches.

Rappels sur le principe de la dilution isotopique.

Cette méthode, qui consiste à laisser en solution, se mélangeant par diffusion, deux ensembles d'ions de même espèce portant initialement des marques isotopiques différentes, permet, lorsque la composition isotopique est déterminée, de calculer l'un de ces ensembles si on connaît l'autre.

Si on applique ce principe à l'étude du sol, on constate que si on ajoute à une suspension aqueuse de sol une petite quantité d'ions radioactifs, ceux-ci disparaissent peu à peu de la solution pour se fixer sur la phase solide ; lorsque la quantité de radioactivité restant dans la solution devient constante, c'est-à-dire lorsque l'équilibre de distribution est atteint, le rapport des isotopes portant des marques différentes (par exemple Zn-64 et Zn-65) est le même dans toutes les phases du mélange.

La quantité de zinc susceptible d'être isotopiquement diluée dans le complexe colloïdal du sol peut ainsi être calculée à partir de la relation :

$$\frac{\text{Quant. Zn isotop. diluable}}{\text{Quant.Zn dosé ds. solution}} = \frac{\text{Radioactivité totale introduite}}{\text{Radioact. restant ds. la solution}}$$

La fraction de zinc diluable ou diffusible du sol, définie par sa mobilité, est donc celle qui est susceptible d'approvisionner la solution du sol ; sur un plan agronomique, elle traduit l'idée de "réserve disponible et assimilable" par les plantes. En réalité, si on reprend le concept de la dynamique des ions développé précédemment, on comprend que cette fraction disponible ne représente que la réserve potentielle en zinc du sol, sans doute utilisable par les cultures mais plus ou moins rapidement accessible dans le temps. Elle n'exprime pas le niveau réel des disponibilités en un temps donné, c'est-à-dire l'intensité avec laquelle le zinc migre vers les racines (§ 2.2).

Des contributions aux études de flux concernant quelques éléments majeurs ont été proposées par divers auteurs en appliquant la technique de self-diffusion. Des "modèles" de sols à 2 ou 3 compartiments, imaginés entre autres pour représenter les différentes formes ioniques en équilibre dynamique, ont permis de définir la vitesse qui règle le passage des divers composants d'un compartiment à l'autre. C'est ainsi que la cinétique du modèle peut s'exprimer à travers une synthèse d'équations différentielles, dont les données expérimentales sont fournies par la vitesse d'adsorption d'un élément ou de son isotope à partir de la solution du sol (48). Ce système exige d'une part que l'équilibre du mélange ionique soit atteint, ce qui peut nécessiter un temps assez long, d'autre part que l'élément étudié participe aux échanges dans sa totalité.

Dans le cas d'une dilution isotopique du zinc, appliquée à un sol alcalin ou peu acide, il sera par exemple très difficile de connaître exactement à un moment donné la fraction de zinc radioactif qui entre effectivement dans le mélange et celle qui reste insolubilisée sous forme d'hydroxydes ou de zincates.

Si la cinétique des processus d'adsorption ionique est un moyen d'étude du flux ionique dans le sol, son caractère complexe et théorique et certaines contingences expérimentales en limitent la portée pratique. L'étude du zinc n'a pas paru pouvoir être abordée par cette voie. A l'inverse de ce mécanisme, la désorption ionique, plus directement liée aux mouvements des ions qui participent à l'alimentation des plantes, constitue une base de travail dont nous présenterons quelques aspects.

Modèle expérimental de racine et désorption.

Un certain nombre d'études concernant les mouvements d'ions dans le sol ont fait l'objet de tentatives vers l'emploi d' "extractifs dynamiques". Les unes font encore appel à des réactifs chimiques mais imaginent des extractions répétées dans le temps, les autres utilisent des résines échangeuses d'ions représentant un modèle de racines (105). Dans cette technique, le sol saturé d'eau est mis en contact avec une membrane à dialyse contenant un mélange d'échangeurs d'anions et de cations. Le mécanisme du processus, qui veut être à l'image de la diffusion et des échanges d'ions, simule la manière dont les ions migrent dans le sol et se fixent sur la racine des plantes.

Ces unités d'échanges ont été expérimentées dans certaines conditions pour l'étude dynamique d'éléments majeurs : K, Ca, Na, Mg, PO_4 (33, 17). Ces études sont relativement facilitées du fait que les quantités d'éléments désorbés sont directement mesurables par voie chimique. Il n'en est pas de même avec les oligoéléments, qui sont déplacés par les résines en quantités trop faibles pour pouvoir être dosés correctement, même avec des moyens techniques perfectionnés. L'emploi des isotopes radioactifs peut ici s'avérer très utile, grâce à la très grande sensibilité de leur détection et à la commodité de leur mesure.

24.3 - Conclusions.

À l'issue de toutes ces considérations, il apparaît que c'est par la cinétique de la désorption ionique que la détermination de la fraction disponible du zinc dans le sol peut être envisagée. Ceci exige en même temps que soit utilisé le zinc radioactif comme traceur, pour être en mesure d'apprécier l'intensité de sa désorption ; la technique de dilution isotopique qui en découle est particulièrement bien adaptée au Zn-65, grâce à sa longue période et aux qualités ioniques qui le caractérisent dans ses échanges au sein du complexe colloïdal du sol. Ces données constituent les hypothèses et la base d'une étude expérimentale sur la disponibilité du zinc dans les sols.

3. Troisième Partie.

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MOBILITE DES IONS ZINC DANS LE SOL.

3.1 - SCHEMA D'UNE MESURE DES DISPONIBILITES DU ZINC.

En supposant réalisé dans un sol un mélange isotopique du zinc et en appliquant à la suspension de sol un modèle de racine constitué par des échangeurs d'ions, il se crée un courant de désorption de zinc par épuisement continu de la solution du sol ; la redistribution générale des ions au sein de la masse est soumise aux lois de la diffusion par le jeu du potentiel électrochimique. Dans le but d'une application plus générale du principe du mouvement des ions (§ 2.2), on peut imaginer de compléter ce schéma en intégrant expérimentalement le déplacement de la phase liquide du sol provoqué par la transpiration du végétal.

Le dispositif "simulateur" du mouvement de désorption du zinc étant réalisé, la validité du système suppose plusieurs conditions :

- que l'énergie d'adsorption du modèle de racine reste sensiblement constante pendant toute la durée de l'expérience,
- que soient réalisables simultanément le dosage du zinc et la mesure de la radioactivité d'une partie aliquote du mélange isotopique.

La disponibilité ou désorption du zinc peut être alors donnée par la relation

$$\frac{D}{C} = \frac{Rr}{Re \times t}$$

où D représente la quantité de zinc désorbée, exprimée par exemple en microgrammes de zinc par kg de terre et par jour;

Rr, la radioactivité adsorbée sur l'échangeur par unité de temps t ;

C et Re, la concentration en zinc et la radioactivité mesurées sur un extrait commun du mélange isotopique.

Pratiquement, la mesure de D se bornera à la détermination des trois paramètres C, Rr et Re ; il sera important de remarquer que les mesures de radioactivité s'expriment par un rapport et que, par conséquent, il est inutile de connaître la valeur de la radioactivité totale employée.

3.2 - ANALYSE ET DETERMINATION DES PARAMETRES PERMETTANT LA MESURE DU ZINC MOBILE DU SOL.

32.1 - Approche expérimentale.

321.1 - Exemple de dilution isotopique du Zn 65 en sols non calcaires de textures et de pH différents.

On a choisi deux types de sols différents par leur nature physique : l'un à prédominance siliceuse, l'autre limono-argileux avec un pouvoir adsorbant plus élevé. Dans chaque type textural provenant d'un même champ ont été relevés deux niveaux de pH différents. Sur les sols n° 136 et 15 ont été diagnostiquées des carences en zinc sur maïs.

Matériel et méthode.

Sol

Origine	Numéro	Nature physique	pH
Labastide d'Armagnac	135	limon sableux	7,8
	136	limon sableux	7,25
Hagetmau	14	limon argileux	5,9
	15	limon argileux	7,3

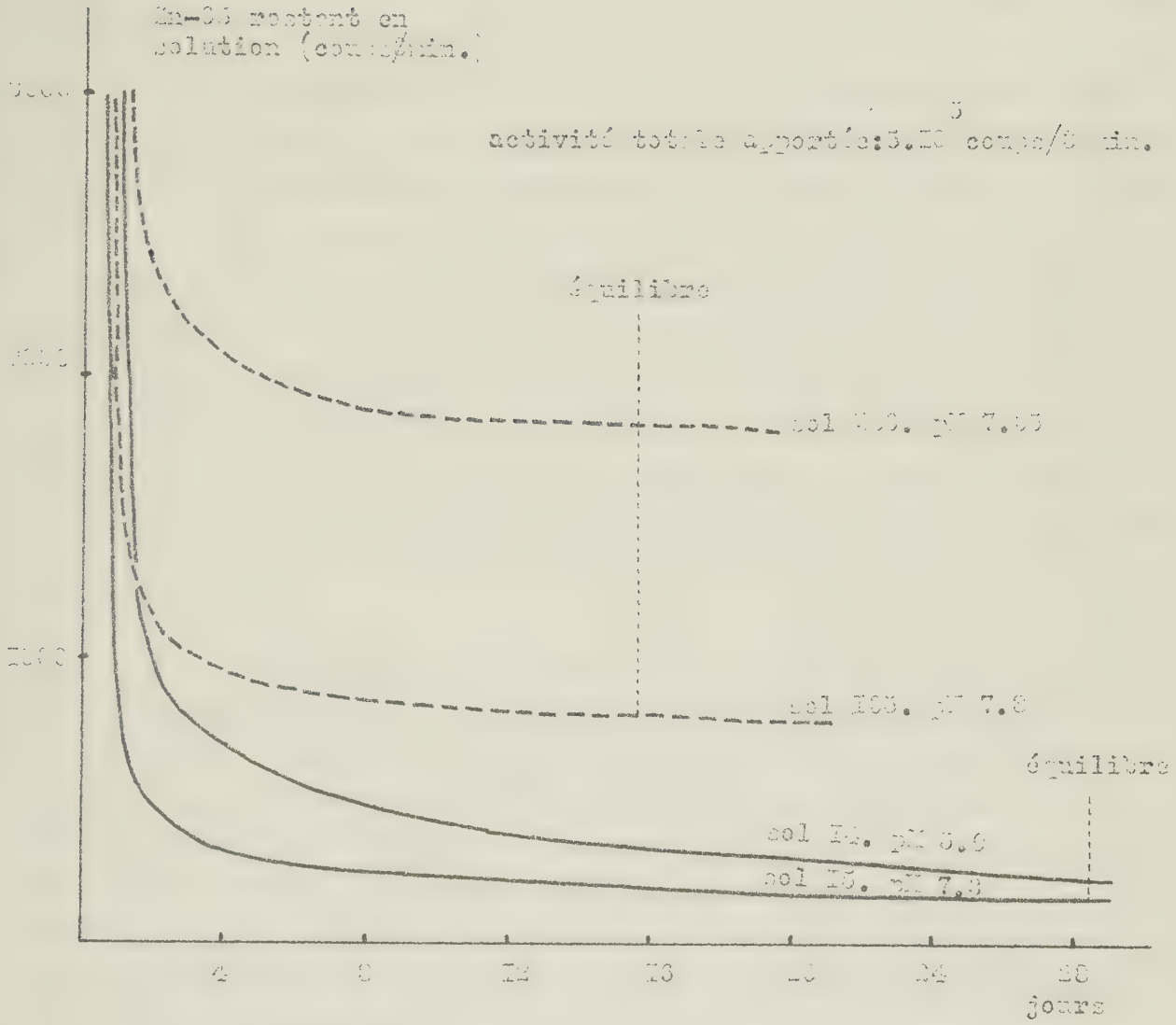
20 grammes de terre sont placés dans un flacon de polyéthylène avec 20 ml d'eau distillée. Après 24 heures, on ajoute 2 ml d'une solution aqueuse de Zn 65 apportant une activité de 2 microcuries environ. Le volume liquide de chaque flacon est amené à 50 ml et la suspension agitée sur agitateur rotatif dans un local thermostaté à 20°C (±0,5°C) ; après des durées de temps variables d'agitation, chaque flacon est centrifugé sous 3 000 g, en milieu Ca Cl_2 M/1000 pour faciliter la floculation des colloïdes. La radioactivité de 20 ml du surnageant est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation. Dans le cas d'expériences prolongées, il peut être nécessaire de faire un calcul correctif tenant compte de la décroissance radioactive du Zn 65 par rapport à son activité initiale.

Résultats et discussion.

La cinétique de la disparition du Zn 65 de la solution pour chaque terre étudiée est représentée en fonction du temps sur le graphique n° 1 qui suscite deux remarques importantes :

figure 1

Dilution isotopique du Zn-65 en fonction du temps



1) l'équilibre dynamique de la diffusion n'est atteint qu'après deux à trois semaines pour les sols de limons sableux 135 et 136, et quatre à cinq semaines pour les sols de limons argileux ; indépendamment du pH, c'est le caractère colloïdal propre à chaque série de sol qui règle la vitesse de dilution - ce qu'on pouvait présager ;

2) la disparition du Zn 65 de la solution s'accélère avec l'élévation du pH du milieu - ce qui laisse prévoir un processus plus ou moins actif d'insolubilisation du Zn-65 aux dépens de sa diffusion dans les colloïdes.

Les conséquences qui découlent de ce dernier point font que, dans le cas de sols où peuvent se produire des phénomènes de blocage du Zn-65, une discrimination n'est pas réalisable entre les quantités de Zn-65 bloquées et celles qui ont effectivement participé à la dilution, ce qui exclut toute possibilité de détermination de la fraction de zinc du sol isotopiquement diluable. Cette remarque s'applique plus généralement à un certain nombre d'éléments du sol dont les mouvements dépendent pour une part des conditions de pH, ce qui limite l'emploi de la dilution isotopique à des cas bien définis.

Le schéma donné précédemment pour le calcul du zinc déplacé par unité de temps montre qu'il n'est pas nécessaire de connaître la quantité de zinc diluable, bien que - comme on l'a vu - elle soit d'un grand intérêt agronomique. Il n'est pas de ce fait nécessaire que la totalité du Zn-65, admise au temps to, participe à la dilution. Le rapport $\frac{Rr}{Re}$, qui fait intervenir deux activités intéressant seulement une partie de la fraction du Zn-65 adsorbée, est le fondement de ce schéma. L'obtention des trois paramètres Rr, Re et C est sous la dépendance de certaines conditions expérimentales qu'il convient de préciser.

321.2 - Détermination du paramètre (Rr) : conditions d'emploi des résines échangeuses d'ions pour la désorption du Zn-65.

1) Essai de désorption par résines cationiques.

Le zinc se comportant essentiellement comme un cation vis-à-vis des colloïdes du sol, une résine cationique a semblé tout naturellement indiquée comme modèle d'échangeur pour induire un courant de désorption de zinc.

Matériel et méthode. Dans cette expérience, notre choix s'est porté sur l'Amberlite IR.120 saturée H^+, dont la capacité d'échange est environ de 2 méq. par cc. Les sols étudiés ont une capacité totale d'échange cationique voisine de 30 méq. pour 100 g de terre, c'est-à-dire 6 méq. pour 20 g. Il suffit donc de 3 cc de résine pour adsorber la totalité des cations échangeables de 20 g de terre. En réalité, le courant de désorption étant très lent et son intensité très faible, on peut admettre que la quantité efficace de résine est très inférieure au volume préconisé. Toutefois, comme il est essentiel que l'activité de la résine reste sensiblement constante durant toute la durée des échanges, un volume en large excès est utilisé.

Ainsi, 5 cc de résines cationiques sont placés dans un boyau cellulosique à dialyse, de pore 2,4 mμ et de diamètre 20 mm, rempli avec 5 ml d'eau distillée et fermé aux deux extrémités après en avoir chassé l'air. (Le choix des caractéristiques de l'échangeur sera expliqué plus en détail ultérieurement).

Le boudin est placé dans un flacon en polyéthylène contenant la suspension de terre et de Zn-65, préparée suivant la technique décrite au § 2321.1, après 30 jours de dilution isotopique. Après un, deux, trois et quatre jours de désorption, on mesure la radioactivité des résines. Ces mesures sont comparées à celles de l'activité de 5 cc de résine après fixation de la totalité de la dose de Zn-65 utilisée au début de la dilution isotopique.

Résultats et discussion. En appliquant cette technique aux sols n° 135 et 136, de pH 7,8 et 7,25, on obtient les résultats suivants, traduits par la figure 2.

S'il est vrai que le courant de Zn-65, exprimé par unité de temps, devrait tendre pour les deux sols vers une activité de valeur constante (flux) représentée par deux droites de pentes distinctes, on voit en réalité que le phénomène se traduit par deux courbes dont les pentes augmentent pendant les deux premiers jours puis s'atténuent ensuite pour laisser prévoir une évolution linéaire.

L'acidification du milieu est la cause de cette distorsion dans les résultats.

Le tableau VII reprend les données illustrant l'évolution du pH de la solution du sol en fonction du temps de désorption.

figure n° 2

Désorption sur résines cationiques IR.I20
et évolution du pH du sol en fonction du temps

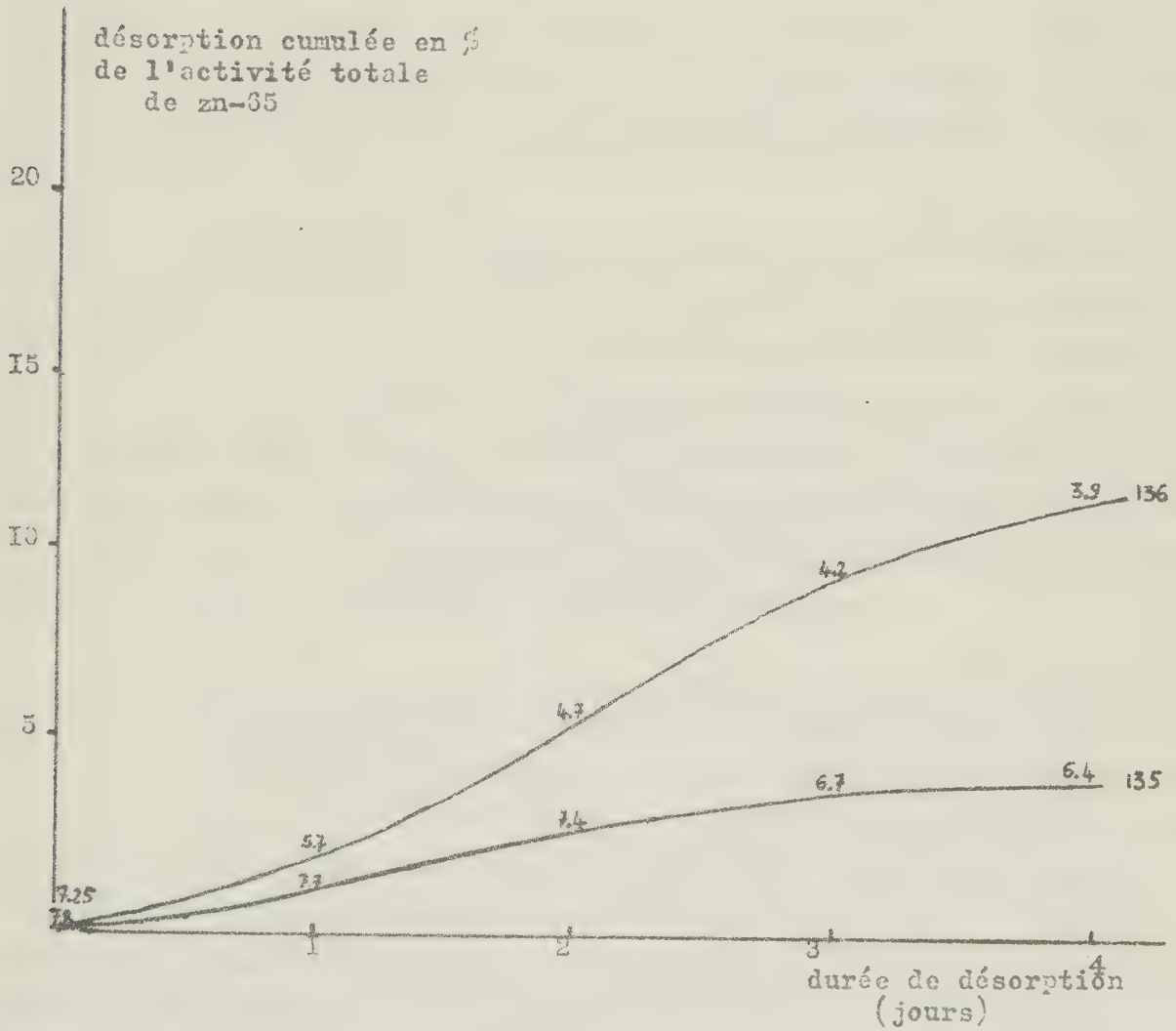


Tableau VII

N° des sols	pH initial	après 1 jour de désorption	après 2 j.	après 3 j.	après 4 j.
135	7,8	7,7	7,4	6,7	6,4
136	7,25	5,7	4,7	4,2	3,9

L'accroissement de l'acidité s'explique aisément par la libération progressive dans la solution des ions H^+ des résines au fur et à mesure que s'opère la saturation de ces résines par les cations du sol. Cette acidité provoque une resolubilisation partielle du Zn-65 précipité initialement sous forme d'hydroxydes ; elle accentue également les phénomènes d'échanges de zinc au niveau des colloïdes du sol.

En conclusion, l'emploi des résines cationiques seules ne peut être retenu pour servir de modèle de racine capable de créer un courant de désorption du zinc dont l'intensité soit maintenue sensiblement constante.

Il est essentiel que le mélange isotopique ne subisse pas de modifications d'équilibre tout au cours de la désorption. Cet impératif ne peut être respecté dans les conditions particulières de l'expérience par suite d'une acidification trop marquée du milieu. Un autre choix doit être fait en vue de limiter les variations du pH et ses effets.

2) Conditions du maintien d'un pH uniforme au cours de la désorption: essai de désorption du Zn-65 par des résines mixtes cationiques et anioniques.

La recherche d'une solution au problème posé par l'acidification du milieu, inhérent au caractère propre des résines cationiques, requiert qu'une résine puisse assurer un courant ionique dans le sens sol-solution-modèle de racine, en évitant que ne s'effectue une restitution en sens contraire d'ions échangés depuis la résine (cas des ions H^+ cédés par les résines cationiques à la solution du sol).

Un mélange de résines échangeuses cationiques et anioniques pourrait dans une certaine mesure neutraliser les échanges respectifs au cours de la désorption par cession en retour d'une partie de leurs ions saturants (H^+ et OH^- par exemple). En fait, la proportion des cations étant dominante dans les sols, l'échange sur résine conduira nécessairement à une acidification du milieu.

La solution paraît pouvoir être trouvée par l'emploi de résines mixtes, dites "à lits mélangés", évitant l'échange ionique à double sens entre les deux systèmes adsorbants en présence. Ces résines utilisées généralement pour la purification des eaux, assurent une désionisation totale. Appliquées à la désorption du sol, on peut espérer que, tout en épuisant en ions la solution du sol par une action continue, elles n'en modifient pas notablement le pH, pour autant que la quantité et la composition des ions déplacés soient peu différentes de celles de la solution du sol à partir de laquelle le pH est déterminé.

A la suite de telles hypothèses, un type de résine (I) a été expérimenté au cours d'essais de désorption de durées variables. La capacité totale d'échange ionique est d'environ 1,3 méq. par cc de résine, dont 0,7 méq. pour l'échange cationique.

Méthode expérimentale.

10 cc de résines contenues dans un boyau à dialyse, préparé suivant les conditions qui seront précisées ultérieurement, sont placés dans un flacon contenant une suspension aqueuse de sol dans le rapport $\frac{1}{1}$ (20 g de terre et 20 ml d'eau). On agite pendant deux, quatre ou six jours. Un témoin ne contenant pas de résine est traité dans les mêmes conditions. En fin d'expérience, on mesure le pH des suspensions des sols.

Résultats.

Quatre types de sols, se distinguant par leur texture et leur pH, ont été expérimentés ; les résultats sont reportés dans le tableau VIII.

Tableau VIII

EVOLUTION DU pH DU SOL EN FONCTION DE LA DUREE DE DESORPTION SUR RESINES A "LITS MELANGES" A + C.

N° et origine des terres	pH eau initial	Durée de désorption ionique et pH correspondants					
		2 jours		4 jours		6 jours	
		avec résines	témoin	avec résines	témoin	avec résines	témoin
61	5.1	5.2	5.1	5.2	5.15	5.2	5.2
82	6.1	6.1	6.25	6.3	6.35	6.0	6.1
72	7.1	6.8	6.9	6.8	6.95	6.8	6.95
135	7.8	7.8	7.85	7.75	7.8	7.85	7.75

(I) : résines à lits mélangés type DEMINO, licence DEGREMONT.

Conséquences.

On note seulement une variation très légère des pH par rapport aux témoins, quelle que soit la durée de la désorption ou la nature physico-chimique des sols ; cette condition nécessaire à la poursuite de l'étude se trouve ainsi réalisée par l'emploi d'un type de résine anionique et cationique (A+C)- qui assure un échange ionique pendant une durée suffisamment longue, tout en maintenant pratiquement constant l'équilibre chimique des ions.

3) Conclusion.

Le calcul d'une fraction du zinc mobile du sol est subordonné, selon le schéma proposé précédemment, à la mesure de la quantité de zinc radioactif (Rr) déplacée par un modèle de racine constitué de résines adsorbantes, à partir d'une suspension de sol chargée en Zn-65 à équilibre dynamique.

Une condition s'est avérée indispensable pour que, quel que soit le mouvement et l'état des ions dans une phase quelconque du milieu, les proportions du mélange isotopique soient respectées à tout moment du processus de désorption ; cet impératif est que le pH de la suspension du sol reste invariable pendant toute la durée de l'opération, car il importe que soit évité un quelconque déplacement éventuel de Zn-65 vers les résines à partir d'hydroxydes ou de zincates radioactifs.

Ce résultat a été obtenu grâce à des résines mixtes A + C. Les applications pratiques seront présentées et discutées au cours d'essais ultérieurs, lorsque tous les éléments de calcul seront réunis.

321.3 - Conditions opératoires requises pour la détermination des paramètres (C) et (Re).

La fraction du zinc mobile, on le rappelle, représente le déplacement par unité de temps, vers l'échangeur d'ions, d'une certaine quantité de zinc. C'est en raison du fait que cette quantité est très faible et ne peut être dosée directement par les méthodes chimiques habituelles que la technique de la dilution isotopique du zinc a été préconisée; ainsi la dynamique d'un des constituants du mélange isotopique (Zn-65) peut-elle être facilement connue par la mesure de sa radioactivité propre. Par contre, la quantité de l'isotope de zinc non radioactif ne pourra être calculée qu'indirectement en appliquant le principe élémentaire de l'arithmétique à une partie aliquote du mélange isotopique global, qui permet alors d'en mesurer si-

multanément la radioactivité et la quantité de zinc. En première hypothèse cette fraction du mélange peut être obtenue en déplaçant, à l'aide d'un réactif chimique conventionnel, une quantité de zinc beaucoup plus importante que celle désorbée par les résines.

Il importe que, dans ces conditions, les deux isotopes du zinc se retrouvent dans l'extrait dans le même rapport que le mélange initial ; cela exige que le réactif n'exerce son action que sur les sites d'échange de zinc du complexe colloïdal, en évitant la dissolution d'une quelconque fraction du zinc engagé dans des composés plus ou moins complexes, cristallisés ou amorphes, qui sont restés étrangers au mélange isotopique. Ces conditions supposent que le pH du milieu d'extraction soit identique au pH du sol et ne varie pas pendant la durée de l'opération.

Le choix d'un extractif se porte naturellement vers un sel en solution tamponnée au pH du sol ; à ce point de vue, l'acétate d'ammonium qui est un des réactifs les plus universellement utilisés en chimie des sols a paru particulièrement adapté à cette nouvelle phase d'approche expérimentale.

1. Conditions d'extraction du zinc par l'acétate d'ammonium.

La dilution isotopique se déroulant en milieu aqueux, suivant des modalités qui seront précisées plus loin, on prévoit l'addition à ce milieu d'une solution d'acétate d'ammonium 2 N, de sorte que la concentration finale obtenue soit N. C'est sur la solution 2 N préparée avant l'extraction que doit être effectué l'ajustement du pH au niveau de celui du sol. Cette opération est sous la dépendance de deux types de variations :

- la modification du pH sous l'effet de la dilution aqueuse ;
- la modification du pH de la suspension du sol provoquée par acidité d'échanges, due au déplacement d'ions H^+ par les ions NH_4^+.

a) Modification du pH de la solution acétate sous l'effet de la dilution aqueuse.

Bien que l'on puisse prévoir à priori une faible modification du pH, grâce à l'effet tampon de la solution, il convient d'en fixer les limites de variation pour toute la série des pH habituellement rencontrés dans les sols.

Technique opératoire. Une solution d'acétate d'ammonium 2 N est amenée aux pH suivants : 5 - 6 - 7 - 7,25 - 7,50 - 7,75 - 8 - 8,25 - avec de l'acide acétique ou de l'ammoniaque.

Chacune des nouvelles solutions obtenues est diluée deux fois avec de l'eau distillée pour obtenir une concentration N ; après mélange, le pH est à nouveau mesuré.

Résultats.

Tableau IX.

VARIATION DU pH D'UNE SOLUTION ACETATE D'AMMONIUM 2 N APRES DILUTION.

pH après correction de la solution initiale (2 N)	pH après dilution 2 fois dans l'eau (N)	Variation de pH Δ pH
8.25	8.05	- 0.20
8	7.85	- 0.15
7.75	7.60	- 0.15
7.50	7.35	- 0.15
7.25	7.10	- 0.15
7.0	6.85	- 0.15
6.0	5.85	- 0.15
5	4.85	- 0.15

Conclusion. La dilution de la solution d'acétate 2 N entraîne une acidification légère mais sensiblement constante voisine de 0,15 unité pour toute la série de pH. Cette variation servira de base de réajustement du pH de l'extractif au niveau de celui du sol.

b) Variations du pH d'extraits de sol en milieu acétate d'ammonium N tamponné au pH du sol.

Matériel et méthode. Une gamme variée de sols est choisie, caractérisée par des pH couvrant l'échelle des pH usuels. La mesure en est effectuée sur des suspensions aqueuses de 20 g de terre pour 50 ml d'eau. On ajoute 50 ml d'une solution acétate d'ammonium 2 N, ajustée au pH de chaque sol augmenté de 0,15 unité pH, compte tenu des observations précédentes ; on mesure le pH après une heure d'agitation.

Résultats.

Tableau X

VARIATION DU pH APRES AGITATION EN MILIEU ACETATE D'AMMONIUM.

N° terres	pH du sol (1)	pH solution acétate 2 N après ajustement (2)	pH du milieu sol et acétate après agitation (3)	Δ pH (3 - 1)
76	4.55	4.70	4.60	0.05
61	5.0	5.15	5.05	0.05
73	5.35	5.50	5.40	0.05
26, s/sol	6.15	6.30	6.15	0
8370	6.55	6.70	6.55	0
8383 s/sol	6.80	6.95	6.80	0
60	7.50	7.65	7.50	0
80	7.75	7.90	7.80	0.05

Conclusion. Le pouvoir tampon de la solution acétate d'ammonium 2 N s'exerce très efficacement sur les pH d'extraits de sols.

En pratique, la règle d'ajustement du pH de la solution acétate peut être fixée de la façon suivante :

- si le pH du sol est inférieur à 5,5, ajuster le pH de la solution à 0,1 unité au-dessus du pH du sol ;
- si le pH du sol est supérieur à 5,5, ajuster à 0,15 unité au-dessus du pH du sol.

2. Schéma de la détermination des paramètres (C) et (Re).

L'extraction du zinc par une solution acétate d'ammonium s'avérant un procédé utilisable pour la détermination des paramètres (C) et (Re) du calcul du zinc désorbé, il paraît commode de mesurer ces deux valeurs à partir d'un même extrait du mélange isotopique ; toutefois, par son caractère radioactif, cette solution s'accommode mal du dosage chimique ou physico-chimique, en particulier de la technique de spectrophotométrie de flamme. Dans de telles conditions, il est nécessaire d'effectuer deux extractions distinctes à partir de deux échantillons d'une même terre, dont l'un seulement a reçu du zinc radioactif. La rigueur expérimentale exige dans ce cas que ces deux opérations se déroulent suivant le même processus.

De l'analyse qui précède, il ressort que les trois paramètres expérimentaux $\begin{cases} R_r, \text{ radioactivité fixée sur les résines,} \\ R_e, \text{ radioactivité de l'extrait acétate d'ammonium,} \\ C, \text{ concentration en zinc de l'extrait acétate d'ammonium,} \end{cases}$ sont obtenus à partir de trois échantillons différents d'un même sol. Dans un but de simplification, on envisagera la détermination de R_r et R_e à partir d'un même échantillon de sol.

321.4 - Conclusion.

Les premières phases de cette analyse montrent qu'une quantité de zinc représentant la fourniture à la solution du sol de la fraction la plus mobile des réserves est techniquement mesurable à l'aide de la dilution isotopique du zinc.

Les paramètres du calcul sont établis en fonction de deux processus distincts et complémentaires, qui sont :

- la dynamique de la désorption du Zn-65 vers un modèle de racine constitué de résines adsorbantes, et
- le déplacement d'une quantité mesurable de l'un et de l'autre isotope du zinc par une solution d'acétate d'ammonium normale, tamponnée au pH du sol.

Les conditions premières et nécessaires pour cette étude ont été définies ; elles concernent essentiellement le pH du milieu sol, dont l'invariabilité doit être assurée pendant la durée de la désorption et de l'extraction.

C'est sur ces bases que s'appuient les modalités pratiques d'une détermination du zinc mobile du sol.

32.2 - Etude détaillée d'une technique expérimentale.

Dans toute méthode expérimentale appliquée à ce domaine, le choix des procédés mis en oeuvre est soumis à certaines hypothèses, voire à certains postulats ; il en sera de même pour le choix des composantes du système qu'on se propose d'étudier, où il s'agit d'analyser certaines conditions du déplacement du zinc dans le sol. Les modalités de la dilution isotopique, la définition de ce qui sera appelé "la solution du sol", fonction du rapport $\frac{\text{sol}}{\text{solution}}$, les conditions de température, la technique de désorption, les caractéristiques de l'échangeur d'ions pris comme modèle de racine (volume et géométrie), sont autant de facteurs expérimentaux qu'il convient de préciser.

L'élaboration d'une technique doit tenir compte également des exigences propres aux méthodes, au matériel et aux installations de laboratoire. C'est ce qui a motivé ici certains choix, en limitant certains objectifs.

322.1 - Choix du rapport sol/solution en vue de la dilution et de la désorption du Zn-65.

Les études bibliographiques ont rappelé l'importance du rapport $\frac{\text{sol}}{\text{solution}}$ sur les phénomènes de diffusion des ions. Les conditions expérimentales les plus favorables sont celles où la teneur en eau du sol correspond à sa capacité de rétention ; ce sont approximativement celles que l'on rencontre au champ.

Des considérations d'ordres théorique et pratique ont conduit cependant à diluer la solution du sol en amenant la suspension à une certaine liquidité ; les mouvements d'ions dans le sol comportent, on le rappelle, deux aspects essentiels : le mouvement propre des ions par diffusion sous l'effet d'une différence de potentiel électrochimique et le transport par courant d'eau provoqué par la transpiration du végétal au cours de l'alimentation. Si dans le sol l'eau se déplace par rapport à la racine, il semble qu'un mouvement d'eau puisse être reproduit expérimentalement par le processus inverse, c'est-à-dire par déplacement du modèle de racine au sein de la suspension de sol.

Un effet analogue au courant d'eau est ainsi obtenu par un mouvement des résines "relativement" aux particules et à travers la solution du sol. Ce processus n'est réalisable que si le sol et l'échangeur d'ions sont en contact intime et permanent, donc que la liquidité de la suspension est suffisante et que le système est en mouvement. Le dispositif sera décrit plus loin.

La recherche d'un rapport $\frac{\text{sol}}{\text{solution}}$ résulte en conséquence d'un moyen terme entre un sol amené à sa capacité de rétention pour l'eau et un sol dont le taux d'humidité est suffisant pour permettre un brassage de la suspension.

Comparaison de différents rapports de dilution sol/solution et de la désorption correspondante du Zn-65.

On suppose définies les conditions de préparation et d'emploi de l'échangeur cationique-anionique (§ 322.3).

Quatre rapports : $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{1}$, $\frac{2}{1}$, sont expérimentés avec une prise de terre de 20 grammes pour tous les cas. Deux terres, de même texture mais de pH différent, sont testées (§ 321.1). On rappelle que, sur la terre n° 136, les cultures de maïs au champ étaient carencées en zinc. La terre n° 135 a reçu des doses importantes de zinc ; bien que son pH soit plus élevé que celui de la terre 136, les conditions de culture y sont normales.

Après 4 jours de désorption, l'activité des résines est mesurée. Les résultats sont donnés au tableau XI.

Tableau XI

INFLUENCE DU RAPPORT SOL/EAU SUR L'INTENSITE DE LA DESORPTION DU ZN-65.

Rapport sol/eau	N° 135 - pH 7,8 sol non carencé en zinc	N° 136 - pH 7,25 sol carencé en zinc	Rapport d'activité 135/136
1 / 3	232	173	1,34
1 / 2	340	228	1,49
1 / 1	852	572	1,49
2 / 1	760	328	2,32

L'analyse de ces résultats montre un accroissement de l'activité désorbée en fonction de l'accroissement du rapport $\frac{\text{sol}}{\text{eau}}$; seule la terre 136 manque à la règle pour le rapport $\frac{2}{1}$.

Il paraît plus intéressant de considérer l'évolution du rapport des activités des deux sols en fonction des rapports de dilution. Ce premier rapport est sensiblement constant à partir de la dilution la plus élevée jusqu'à la dilution $\frac{1}{1}$, il augmente nettement ensuite avec la dilution $\frac{2}{1}$ en donnant une meilleure discrimination des deux courants de zinc. Etant donné la capacité de rétention pour l'eau de ces sols (rapport ## $\frac{8}{1}$), on peut supposer que cette différence sera encore accentuée.

On notera que le rapport d'activité est supérieur à 1 pour tous les cas, indiquant une intensité de Zn-65 plus élevée pour le sol 135, bien

que le pH soit également plus élevé. On a vu que ce sol où le maïs n'était pas carencé a reçu des doses importantes de zinc, ce qui explique de tels résultats.

Si l'on retourne aux conditions de l'expérience, la quantité d'eau par rapport à la terre ne peut être réduite au-delà d'un certain niveau, au risque de rendre irréalisables les conditions mécaniques requises pour la désorption. Dans l'exemple précédent, les terres sont de texture à prédominance sableuse, à faible capacité de rétention (12,5 %), c'est pourquoi le rapport $\frac{2}{1}$ a pu être utilisé. Dans le cas de terres argileuses, ce rapport ne permet pas une fluidité suffisante du milieu.

Le rapport $\frac{1}{1}$ est utilisable pour la majorité des sols ; il paraît en outre correspondre à un palier couvrant plusieurs rapports de dilution, pour lesquels le dynamisme du zinc est comparable ; c'est également dans un esprit d'uniformisation de technique que ce rapport sera adopté.

322.2 - Mode d'agitation et de contrôle de température.

La dilution isotopique et la désorption par les résines sont effectuées dans des flacons de polyéthylène de 200 ml. Les flacons sont fixés sur un agitateur rotatif, de telle sorte que leur axe de symétrie soit sensiblement horizontal. Le schéma du dispositif (fig. 5) montre que l'agitateur permet de conjuguer deux mouvements du flacon : un mouvement de rotation autour de son axe favorable au contact permanent de l'échangeur A + C avec la suspension du sol ; un léger mouvement de balancement de l'axe du flacon par rapport à l'horizontale assurant une homogénéisation parfaite du sol.
La vitesse de rotation de l'agitateur est fixée à 5 tours par minute.

Le rôle de la température sur la dynamique des phénomènes de diffusion a été indiqué, mais ses incidences sur les conditions de la désorption ou de l'extraction du zinc n'ont pas fait ici l'objet d'une étude systématique. Il a paru néanmoins indispensable que ce facteur important soit maintenu constant pendant la durée des expériences. On a également fixé à priori dans ce cas cette température à 20°, $\pm$ 0,5°C.

322.3 - Choix des caractéristiques de l'échangeur d'ions et du temps de désorption.

Le boyau cellulosique à dialyse, contenant les résines adsorbantes cationique et anionique, possède des pores de 2,4 mμ et constitue un

cylindre de 2 cm de diamètre. Plusieurs considérations ont motivé le choix de ses autres caractéristiques. Il s'est avéré, à l'expérience, que l'emploi d'une double paroi était nécessaire et présentait les avantages suivants :

- protection du boyau intérieur contre l'effet abrasif des matériaux siliceux du sol pouvant provoquer la pénétration d'argile dans l'échangeur et sa fixation sur les résines ;
- facilité de récupération des résines en vue des mesures de radioactivité en éliminant les risques de contamination par la terre déposée sur la paroi extérieure ; dans ce cas, le boyau intérieur est laissé dans le flacon ce qui évite des rinçages, la dilution de la suspension et les pertes possibles de terre.

Le choix de la quantité de résines constituant l'échangeur, du volume de solution les baignant, de la durée de la désorption, a été fait en tenant compte de la capacité d'échange cationique et de la dynamique avec laquelle le Zn-65 est déplacé vers la résine à travers la double paroi cellulosique du boyau à dialyse. On a admis ci-dessus (§ 321.2) que la quantité d'ions désorbés par la résine est faible au regard de sa capacité totale d'adsorption, mais qu'il paraissait nécessaire d'utiliser une quantité plus que suffisante de résines pour maintenir constante son énergie de désorption.

L'expérience suivante a pour but de rechercher un moyen terme entre le volume de résines de l'échangeur, l'eau d'environnement et la durée de la désorption du Zn-65 qui se rapproche au mieux des conditions optimales représentatives d'un courant de zinc dans la suspension de sol.

Mode opératoire.

1. Facteurs de variation étudiés :
   - Echangeur.
     3 volumes de résines sont comparés : 5 cc, 10 cc, 15 cc.
   - Eau d'environnement des résines.
     2 volumes : 5 ml et 10 ml d'eau dans le boudin de résines.
   - Durées de désorption : 1, 2, 3, 4 jours ; le même échangeur est utilisé pendant toute la durée de la désorption.

2. Facteurs invariables :
   - eau dans le boyau extérieur : 5 ml ;
   - température : 20°, $\pm$ 0,5°C.

Les deux terres 135 et 136 sont à nouveau expérimentées. Une dilution isotopique de 4 µCi de Zn-65 a été effectuée, sans agitation, sur 20 g de terre, en couche mince, maintenue à capacité de rétention pendant 30 jours. La désorption est faite dans la suspension de sol avec le rapport $\frac{\text{sol}}{\text{eau}} = \frac{1}{1}$.

Résultats.

Tableau XII

VARIATIONS DE LA DESORPTION EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DE L'ECHANGEUR (activités en coups pour 3 minutes, calculées pour 1 jour de désorption).

Volume de résine	Volume d'eau	sol n° 135 durée de désorption				sol n° 136 durée de désorption			
		1 j.	2 j.	3 j.	4 j.	1 j.	2 j.	3 j.	4 j.
5 cc	5 ml	518	444	408	404	320	292	282	260
	10 ml	486	416	384	370	304	272	266	238
10 cc	5 ml	656	426	404	420	436	286	304	288
	10 ml	624	388	376	394	398	268	282	274
15 cc	5 ml	682	416	418	412	450	280	274	278
	10 ml	640	388	392	394	424	266	266	258

La figure 3 traduit la dynamique de désorption du Zn-65 pour un volume d'eau de 5 ml.

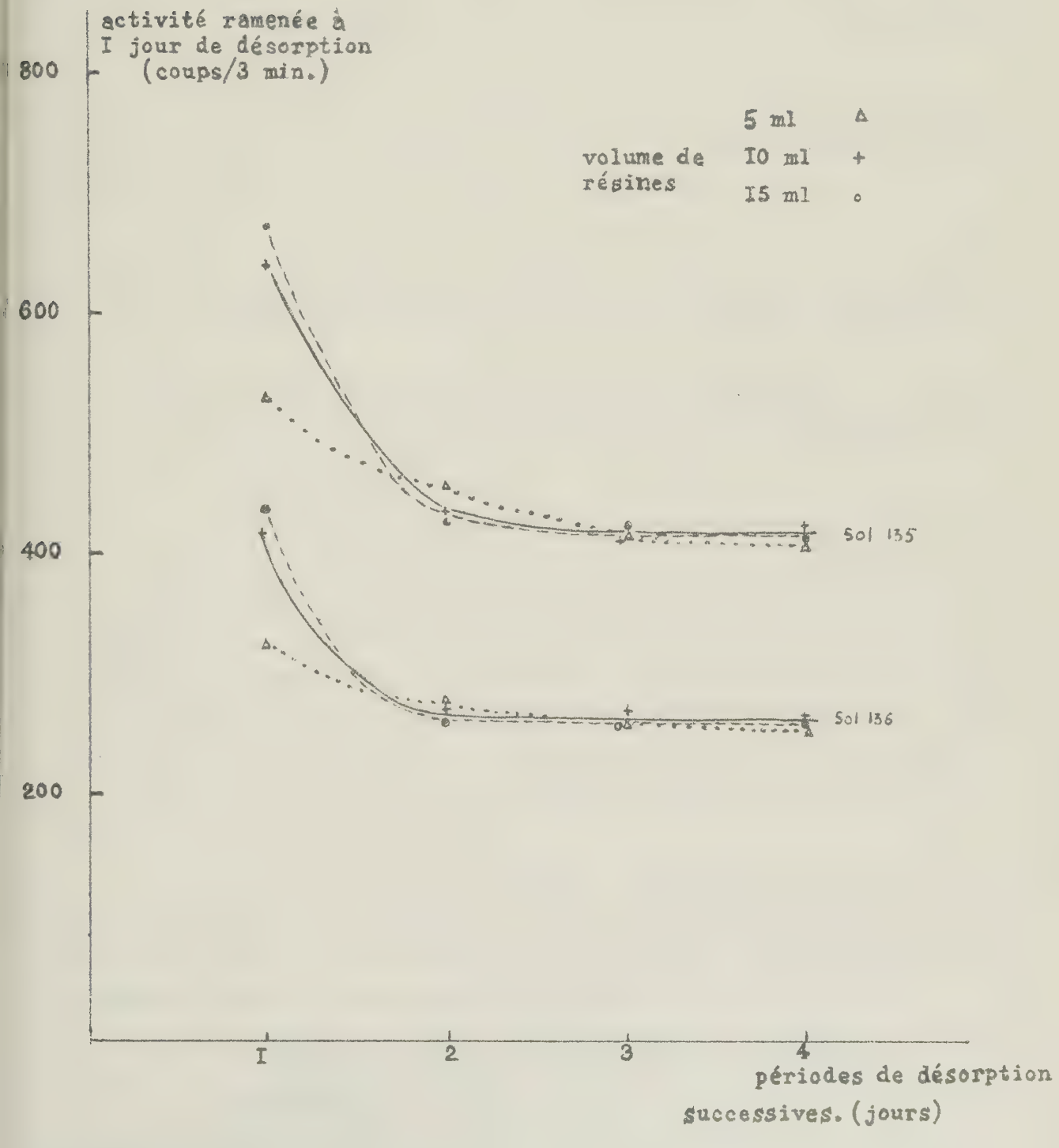
Discussion.

Avec un volume d'eau d'environnement de 5 ml, la quantité de Zn-65 désorbée est systématiquement plus élevée que dans le cas de 10 ml, résultat prévisible à priori. Cet effet de dilution est néanmoins peu marqué puisque les écarts n'excèdent pas 5 %. Les échangeurs de 10 et 15 cc de résine ont des potentiels sensiblement identiques, permettant l'épuisement en ions de la solution du sol après 1 jour de désorption et l'amorçage d'un courant de zinc d'intensité constante pour les périodes suivantes. Par contre, le volume de 5 cc de résine paraît insuffisant. Toutefois, la quantité de Zn-65 désorbée tend vers un équilibre qui se rapproche du précédent, mais après au moins deux jours nécessaires pour épuiser la réserve de Zn-65 de la solution du sol et amorcer le processus de désorption du zinc depuis la phase solide.

Enfin, la dynamique de désorption est analogue pour les deux sols étudiés.

figure n° 3

Intensité de la désorption du zn-65 en fonction
du volume de résines anions-cations et du temps



Conséquences.

La possibilité d'obtenir un déplacement du zinc d'intensité constante constitue un résultat pratique fondamental pour l'appréciation des disponibilités de la réserve de zinc du sol liées aux possibilités de désorption. La technique mise en oeuvre nécessite deux opérations successives de désorption du Zn-65 pendant un ou deux jours, la moyenne journalière de la radioactivité désorbée au cours de la deuxième opération donnant l'intensité du zinc désorbé.

On utilisera des échangeurs contenant 10 cc de résine et 5 ml d'eau, le boyau externe recevant également 5 ml. Deux échangeurs différents seront utilisés pour les deux phases de désorption..

3.3 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL PROPOSE POUR LA MESURE DU ZINC DESORBE.

33.1 - Dilution isotopique, désorption du Zn-65 par résines et extraction par l'acétate d'ammonium ; mesures de radioactivité.

331.1 - Dilution isotopique.

20 grammes de terre sèche sont mis dans un flacon en polyéthylène de 200 ml, préalablement taré à vide et à sec. La terre est humectée avec de l'eau distillée. Après 24 heures, on ajoute 2 ml d'une solution de zinc radioactif (*) d'activité variable en fonction du pH de la terre et du degré supposé d'insolubilisation du Zn-65(fig. 8). On s'arrangera pour que l'activité introduite permette une désorption minimale sur résines de 100 coups par jour (temps de mesure 3 à 5 minutes) dans le cas des sols alcalins ou calcaires (dose 5 µCi) ; la dose introduite dans le cas des sols acides pourra être par contre de l'ordre de 1 µCi.

Le sol est amené à l'humidité équivalente et les flacons maintenus ainsi pendant 30 jours à 20°, ± 0,5 °C ; les échanges gazeux sont assurés en laissant les flacons débouchés ; tout risque de pollution doit être néanmoins écarté en conservant les flacons sous abri.

331.2 - Désorption par l'échangeur cationique et anionique.

- Préparation des boudins à dialyse. Le boyau cellulosique (pore 2,4 mµet 2 cm de diamètre) est découpé suivant 2 longueurs :

* : activité spécifique de la source radioactive voisine de 1,2 mCi/mg Zn

. 16 cm servant au boudin intérieur contenant la résine ;

. 18 cm (poids 1 gramme) servant d'enveloppe extérieure.

Les boyaux sont plongés dans l'eau distillée avant emploi.

- Préparation de la résine. La résine à lits anioniques et cationiques mélangés (*) est mise à gonfler dans l'eau pendant 24 heures. 10 cc de cette résine, mesurés en éprouvette, sont introduits avec 5 ml d'eau dans le premier boyau noué à une extrémité , après en avoir chassé l'air, le boudin est fermé avec un deuxième noeud.

Le boyau extérieur servant d'enveloppe est préparé de la même manière ; le boudin de résine y est introduit avec 5 ml d'eau et l'air chassé avant de fermer.

- Désorption proprement dite. Au terme de la dilution isotopique, on ajoute de l'eau distillée dans les flacons contenant la terre radioactive pour obtenir un rapport $\frac{\text{terre}}{\text{solution}} = \frac{1}{1}$ ($\frac{20 \text{ g terre}}{20 \text{ ml eau}}$). Procéder par pesée du flacon, en tenant compte de sa tare.

L'échangeur de résine est placé dans le flacon ; boucher soigneusement avec un bouchon à vis muni d'un joint plastique. Agiter sur agitateur rotatif à 5 tours par minute, suivant la technique décrite précédemment ; opérer à la température de 20°, $\pm$ 0,5°C.

- Désorption n° 1. Après 24 heures de désorption, extraire le boudin de son enveloppe ; celle-ci est replacée dans le flacon.

- Désorption n° 2. Utiliser un deuxième échangeur identique au premier. Après une nouvelle désorption pendant 48 heures, récupérer le boudin en opérant comme ci-dessus.

Les échangeurs 1 et 2 sont séchés en étuve à 40°C. La résine sèche est extraite facilement des boudins et prête pour les mesures de radioactivité.

331.3 - Extraction du Zn-65 par l'acétate d'ammonium.

Après les opérations de désorption, amener le poids de la solution aqueuse du flacon à 50 g (50 ml) en tenant compte de la tare, du poids de terre et du poids (2 g) des 2 enveloppes à dialyse replacées dans le flacon. Ajouter 50 ml ou P/ grammes d'une solution d'acétate d'ammonium 2 N, dont

---

* : les résines du type DEMINO, licence Degrémont, ont été employées dans nos expériences.

le pH a été ajusté préalablement à la valeur du pH du sol, augmentée de 0,1 unité si pH < 5,5, ou de 0,15 unité si pH > 5,5 (chapitre 321.3). Utiliser suivant le cas des solutions concentrées d'ammoniaque ou d'acide acétique.

Boucher le flacon et agiter pendant une heure dans les mêmes conditions que celles adoptées pour la désorption.

Filtrer sur filtre plissé à vitesse lente et mesurer la radioactivité de 20 ml du filtrat.

331.4 - Mesures de radioactivité.

Elles sont effectuées à l'aide d'un compteur à scintillation équipé d'un cristal puits. La courbe d'étalonnage d'une même dose radioactive à différentes dilutions dans l'eau montre que la réponse du cristal diminue lorsque le volume de liquide augmente, en particulier lorsqu'une partie du volume à mesurer contenu dans un tube à essai est extérieure au cristal (figure 4).

Bien que les performances de l'appareil de mesure soient diminuées lorsqu'on opère sur des volumes de plus en plus grands, on choisira néanmoins un volume le plus élevé possible en vue d'obtenir la plus grande réponse de mesure. Pratiquement, on prendra 20 ml pour mesurer l'activité des extraits acétate.

Les mesures de la radioactivité du Zn-65 désorbé par les résines et du Zn-65 extrait par la solution d'acétate sont faites sur des volumes et des supports différents. Il est donc nécessaire, pour que ces mesures soient comparables, d'étalonner une même dose de radioactivité après sa fixation sur résines d' une part (mesures faites sur résines sèches), et après dilution aqueuse dans 20 ml d'autre part.

Le rapport d'activité de $\frac{\text{10 ml de résines amenées à sec}}{\text{20 ml de solution}}$ est de 1,85 dans les conditions de l'expérience. On en tient compte pour les calculs du zinc désorbé.

33.2 - Extraction du zinc par l'acétate d'ammonium et dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique.

332.1 - Extraction du zinc.

20 g du même sol, non radioactif, sont amenés approximativement à capacité de rétention pour l'eau ; après 24 heures le zinc est extrait par la solution d'acétate d'ammonium dans les mêmes conditions que celles réalisées pour le Zn-65.

Filtrer sur filtre lent sans cendres type Ederol, préalablement lavé avec 40 ml de HCl N bouillant puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée. Le filtrat sera l'objet des plus grands soins pour éviter toute pollution par l'atmosphère ou par les récipients.

332.2 - Dosage du zinc.

1) Concentration de l'extrait.

L'expérience a montré que le dosage du zinc contenu dans la solution d'extrait ne peut être effectué directement par spectrophotométrie d'absorption atomique, car la réponse de l'appareil est très faible pour la majorité des cas et les résultats sans signification - bien que nous ayons utilisé pour nos besoins un appareil de bonnes performances (modèle Beckman).

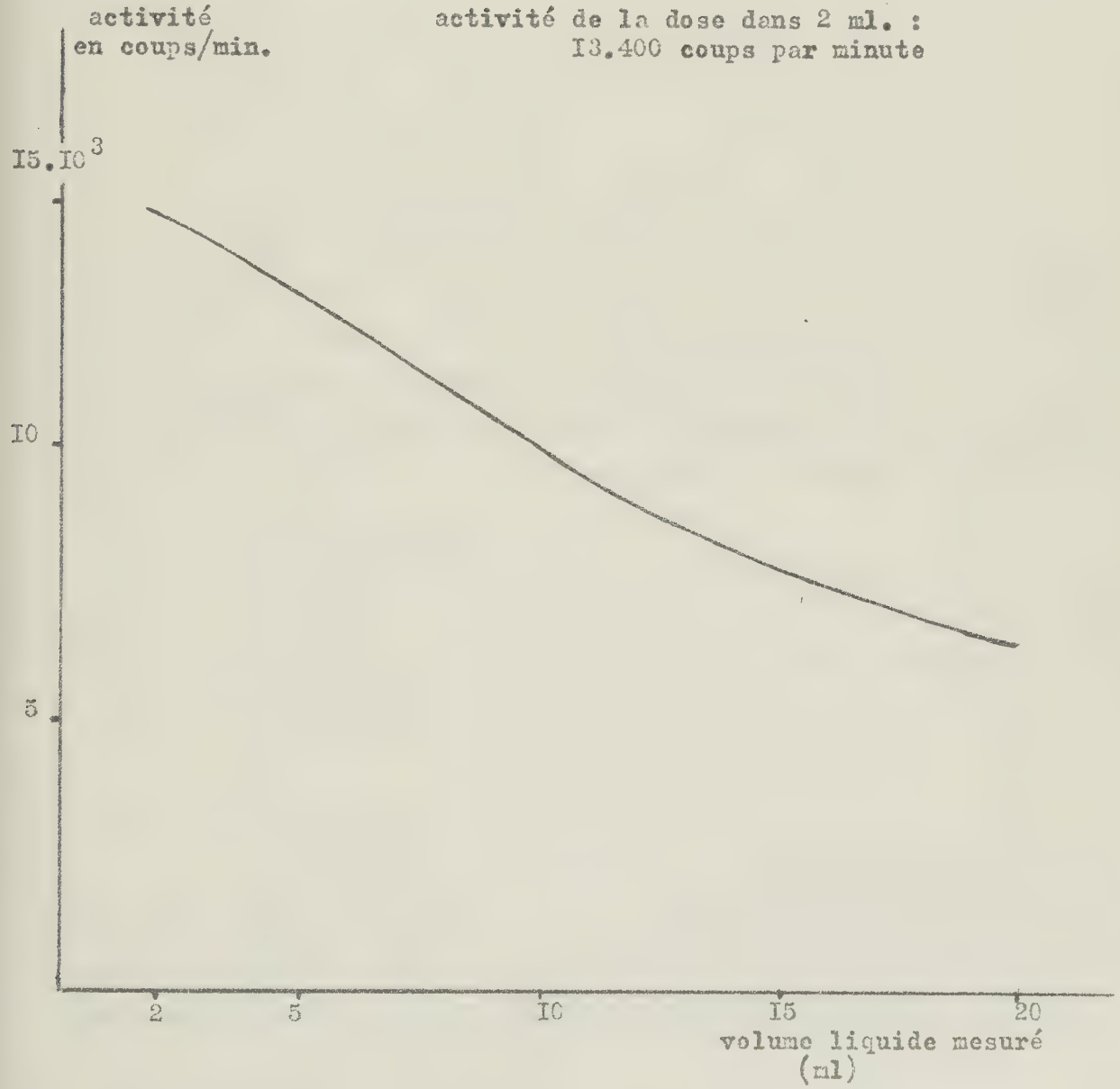
Il est donc indispensable d'augmenter la concentration de zinc en réduisant le volume de sa solution. La procédure simple de concentration par évaporation partielle de l'extrait a été rejetée, car les risques de pollution sont accrus ; d'autre part, la concentration élevée en sels rend particulièrement délicat le dosage ; des études d'interactions chimiques entre éléments seraient alors nécessaires.

Bien que plus longue la procédure de séparation du zinc sur colonne de résine présente le double avantage d'obtenir une solution finale débarrassée des ions gênants pouvant interférer, et une concentration élevée du zinc.

La technique de séparation retenue ici est celle présentée et expérimentée par ailleurs (37), mais adaptée dans cette étude aux extraits à l'acétate d'ammonium.

figure n° 4

courbe d'étalonnage du scintillateur en fonction du volume de la dilution d'une même dose de Zn-65



Technique de la concentration.

On rappellera que le zinc sous forme de complexe chloré peut être retenu par des résines anioniques, puis dosé en solution après récupération. Cette technique permet l'élimination des autres ions, dont certains interfèrent en particulier lors du dosage colorimétrique.

La résine utilisée est du type Dowex 1x8 de 50 à 100 mesh. Chaque colonne en contient environ 1 cc sur 10 cm de hauteur ; les colonnes sont en verre Pyrex en U équipées d'un entonnoir. Avant emploi, la résine neuve est purifiée par passage à travers la colonne successivement de :

10 ml de HCl 12 N,
10 " " 6 N,
10 " " 2 N,
40 " d'eau distillée.

Fixation du zinc sur les colonnes.

Placer 80 ml du filtrat de l'extrait acétate dans un flacon de 200 ml en polyéthylène. Amener à concentration HCl 2 N en ajoutant 16 ml de HCl concentré (volume total 96 ml). Passer cette solution à travers la colonne préalablement chargée avec 5 ml de HCl 2 N , l'opération peut se dérouler pendant la nuit en utilisant un système d'écoulement à niveau constant par renversement du flacon sur la colonne, suivant le montage reproduit fig. 5.

Elution du zinc.

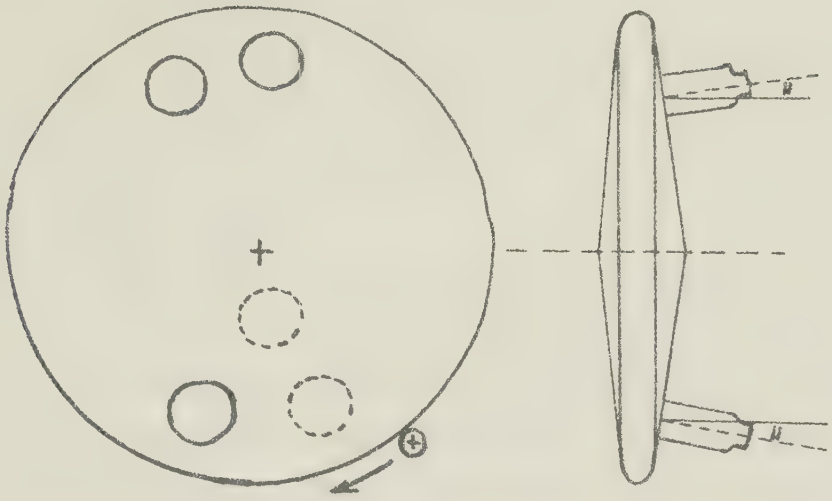
Après écoulement de tout le liquide à travers la colonne, laver avec 5 ml de HCl 2 N.

Entraîner le zinc dans des fioles de 25 ml préalablement tarées à sec, avec successivement : 1 ml HCl 4 N,
5 ml H_2O,
1 ml HCl 4 N,
6 ml H_2O.

Amener exactement à 13 ml, volume minimum permettant une élution complète du zinc. En l'absence de fioles jaugées, procéder par pesée précise en tenant compte de la densité de la solution. La solution de zinc ainsi obtenue est environ 6 fois plus concentrée que l'extrait initial acétate.

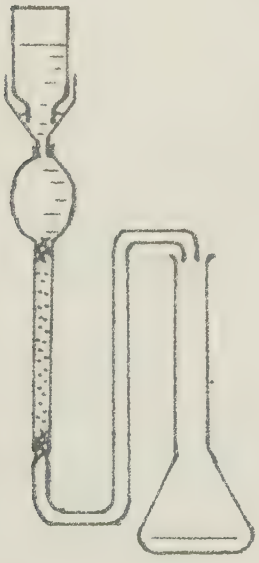
figure n° 5

Dispositif d'agitation des flacons



Mouvements du flacon

Dispositif de concentration et d'élution
de l'extrait acétate



Rinçage et régénération des colonnes.

Après chaque passage d'extrait acétate, passer sur les résines successivement : 10 ml HCl 12 N,
10 ml HCl 6 N,
10 ml HCl 2 N,
20 ml eau distillée.

Avant un nouvel usage : 5 ml HCl 2 N.

2) Gamme étalon.

Constituée par les quantités suivantes de zinc :

0 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 - 20 µg, introduites dans 80 ml de solution pure d'acétate d'ammonium N à pH 7, cette gamme est concentrée sur colonnes en même temps et dans les mêmes conditions que les extraits de sol. La concentration finale en zinc est comprise entre 0 et 1,5 mg/litre environ.

3) Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique.

L'appareil mis à notre disposition par le Laboratoire d'analyse des sols du C. R. B. est du type Beckman, utilisant une lampe zinc à cathode creuse.

Les réglages adoptés étaient les suivants :

- système flamme . . . . pression d'air 20 Psi ;
  pression d'acétylène 1 Psi ;
- système optique . . . longueur d'onde 213,9 millimicrons ;
  intensité de chauffage de la lampe à cathode creuse 15 mA ;
  largeur de fente, 0,5 mm ;
  transmission du faisceau optique en simple passage ;
- système électronique : amortissement = constante de temps = 10 ;
- système d'enregistrement - expansion = échelle linéaire ; expansion 2 fois.

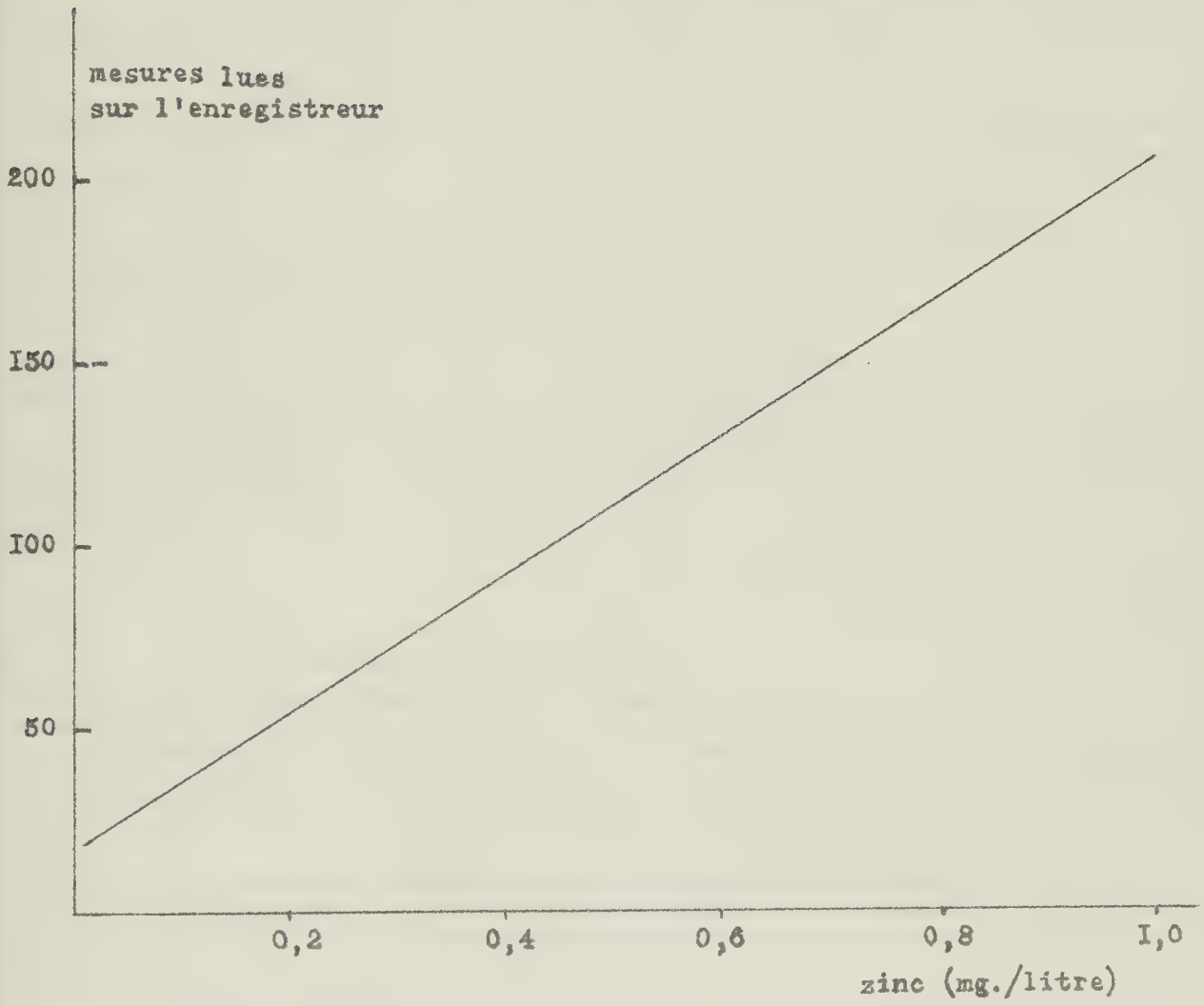
La figure 5 bis représente une des droites d'étalonnage obtenues au cours des dosages.

Limite de détectabilité du zinc : 0,25 microgrammes environ, soit : 0,003 mg par litre de l'extrait initial, soit : 0,015 mg de zinc par kg de terre.

figure n° 5 bis

Dosage du zinc par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Courbe d'étalonnage



Nota -

Une correction sur les résultats de mesures de concentration de zinc dans les extraits peut s'avérer nécessaire en fonction des quantités de zinc éventuellement introduites par CH_3 COOH ou NH_4 OH utilisés pour amener le pH de l'extrait au niveau de celui du sol.

Le schéma ci-après résume les différentes opérations et les techniques pratiquées sur une terre donnée pour la détermination du zinc désorbé (D).

Echantillon de terre 1 (20 g) :

1) Dilution isotopique de Zn-65 (1 à 5µCi) ; durée 30 jours à humidité équivalente et à 20°C ;
2) Désorptions du Zn-65 par échangeurs A + C (10 cc de résines) ;
   rapport $\frac{\text{terre}}{\text{eau}} = \frac{1}{1}$; agitation lente à 20°C ;
   a/ première désorption 24 heures (échangeur 1) ;
   b/ deuxième " 48 " (" 2) ;
3) Extraction du Zn-65 par acétate d'ammonium N amené au pH du sol ;
   rapport $\frac{\text{terre}}{\text{solution}} = \frac{20}{100}$; 1 heure d'agitation ; filtration ;
4) Mesures de radioactivité a/ sur résines de l'échangeur 1 ;
   b/ " " 2 ;
   c/ sur extrait acétate (partie aliquote de 20 ml).

Echantillon de terre 2 (20 g) :

1) Extraction du zinc par acétate d'ammonium (N) amené au pH du sol ;
   20 g de terre / 100 ml de solution ; 1 heure d'agitation ; filtration ;
2) Dosage du zinc, a/ concentration de l'extrait sur résines anioniques retenant le zinc ; élution du zinc ;
   b/ dosage du zinc dans l'éluat par spectrophotométrie d'absorption atomique.

3.4 - EXEMPLE PRATIQUE DE CALCUL.

Les principes qui viennent d' être énoncés ont été appliqués au calcul du zinc désorbé (D) susceptible d'alimenter la solution du sol. Deux exemples concrets sont donnés ici.

	Terre 135	Terre 136
	pH 7,8 Maïs non carencé	pH 7,3 Maïs carencé
activité échangeur 1 (A)	656 coups en 3 min.	436 coups en 3 m.
" " 2 (B) ; Rr . .	426	286
" acétate 100 ml (E)	22 300	20 830
" acétate compensée (F) = E x 1,85	41 230	38 620
" totale susceptible d'extraction par acétate (T) = F + A + B ; Re	42 302	39 342
concentration de zinc en mg /kg de terre (extract. acétate) ; C	0,73	0,16
$D = C \frac{Rr}{Re.t}$	$0,73 \times \frac{426}{42300 \times 2} = 3,67$	$0,16 \times \frac{286}{39330 \times 2} = 0,58$

4. Quatrième partie.

COMPARAISON DE LA QUANTITE DE ZINC DU SOL DESORBEE SUR RESINES ET DE LA QUANTITE ABSORBEE PAR LA PLANTE.

Comme cela a été souligné dans l'introduction à l'analyse du sol, cette étude, en précisant certaines conditions du dynamisme du zinc, vise à fournir des éléments nouveaux de comparaison entre les quantités de zinc disponibles et les quantités de zinc effectivement absorbées par la plante. On sait que les différentes espèces de plantes s'alimentent différemment à partir d'un même sol ; leurs caractères génétiques, morphologiques et physiologiques propres font que, dans des conditions de sol identiques, les besoins en zinc sont plus ou moins satisfaits.

Pour ces raisons, cette étude comparée du zinc fourni par le sol et absorbé par la plante ne peut être abordée qu'à partir d'un genre, une espèce ou même une variété de plante. Le Maïs cultivé (Zea mays L.) est une plante particulièrement sensible à la déficience en zinc des sols. Les troubles de nutrition qu'elle entraîne ont fait l'objet de quelques comptes-rendus intéressant le Sud-Ouest atlantique (40). C'est pourquoi le Maïs a été choisi comme plante test dans nos expériences, en même temps que quelques sols représentant les principaux types de cette même région.

Par la conduite contrôlée de la culture du Maïs sous serre, on a cherché à éliminer les facteurs de variation rencontrés au champ, dus aux actions culturales ou externes diverses, notamment l'hétérogénéité physique et chimique du sol.

4.1 - MESURES DES EXPORTATIONS DE ZINC PAR LE MAÏS EN POTS DE CULTURE.

41.1 - Matériel et méthodes de travail.

- Les sols.

Leur origine et leurs caractères sont donnés ci-après ; on se réfèrera à la figure n° 13 (§ 54.2) en vue de situer leurs caractères texturaux dans le cadre de l'ensemble des sols qui ont fait l'objet d'analyses.

La terre utilisée pour les essais culturaux correspond au prélèvement dans la couche comprise entre 0 et 20 cm. Entre 25 et 50 cm, le pH de la terre a seulement été déterminé. La culture est conduite sous serre, en pots de matière plastique cylindriques, avec drainage, contenant 3 kg de terre.

N° série des sols.	Origine	Texture (selon diagramme, fig.n°13)	Symptômes ou non de carence en zinc observés au champ sur différentes variétés de maïs	pH eau	
				0-20 cm	25-50 cm
30	St-Jean-de-Lier	S.a.		5.85	5.65
31	Thétieu	S.S.		5.25	5.35
32	St-Lon	L.S.a.		5.2	5.1
33	St-Martin-de-Hinx	S.a.l.		5.95	5.9
34	Labatut	L.A.s.		7.9	6.0
35	Estibeaux	L.a.		4.9	5.15
36	Montfort	L.S.a.		4.55	4.8
37	Souprosse	S		5.25	5.15
38	Gaillères	S.S.		5.45	5.6
39	Labastide d'Armagnac	S.a.l.		7.6	6.2
40	Créon d'Armagnac	S.S.		5.1	5.1
41	Parleboscq	L.a.		5.15	5.25
42	Mauléon d'Armagnac	S.a.l.		6.7	6.5
43	St-Gein	S.a.l.		6.4	6.0
44	Grenade	L		4.95	5.1
45	Cauna	L.A.S.		5.25	5.65
46	Morcenx	S.S.		5.75	5.9
47	Saucats	S.S.		5.1	5.35
48	St-Quentin-de-Chalais	A.calcaire	carence	7.75	8.05
49	Aubagnan	L.a.	carence	7.65	7.9
50	Orival	A.calcaire	carence	7.751	7.95
51	Courlac	A.calcaire	carence	7.55	7.6
52	Lème	L.a.		6.0	5.4
53	Coudure	L.A.S.		6.3	5.9
54	Puyol	L.A.S.		6.8	6.0
55	Arzacq	L. a .		6.1	6.1
56	Peyre	L.S.a.		5.251	5.0
57	Morganx	L.a.		6.1	5.9
58	Samadet	L.a.		4.95	5.0
59	St-Cricq-Chalosse	L.A.S.	carence	6.7	6.5

= Traitements.

Pour éliminer toute intervention de "facteurs limitants" autres que le zinc, l'ensemble des pots a reçu unefumure minérale complète en sels purs de composition :

nitrate d'ammonium	430 mg	par kg de terre,
phosphate monopotassique	300 "	"
sulfate de potassium . . .	100 "	"
sulfate de magnésium . . .	500 "	"
sulfate de cuivre	20 "	"
sulfate de manganèse . . .	15 "	"
acide borique	10 "	"

Un pot sur deux de chaque sol reçoit en outre 40 mg par kg de sulfate de zinc. Cet essai a été fait avec 3 répétitions.

- Conduite de la culture. Récolte.

Le semis est effectué à partir de graines de maïs pré-germées, variété Iowa 44.17, 4 plants par pots.

Un arrosage mixte a été prévu pendant la durée de la culture, partie par le haut, partie par la base du pot à l'aide d'une coupelle, pour réduire les risques de tassement et de modification de structure. Cet arrosage est contrôlé par pesées périodiques en maintenant l'humidité aux 3/4 de la capacité de rétention de la terre.

Après 40 jours de culture, la totalité des plantes de chaque pot a été récoltée, séchée à 60°, pesée, et la teneur en zinc déterminée par colorimétrie après minéralisation de la matière végétale (37) ; le pH a été mesuré sur la terre des pots.

41.2 - Résultats.

Tableau XIII

PRODUCTION DE MATIERE SECHE EN FONCTION DU TRAITEMENT ZINC (poids en g/pot).

N° sol	sans zinc	avec zinc	N° sol	sans zinc	avec zinc
30	8.03	8.74	45	8.18	7.75
31	7.44	7.83	46	7.96	7.64
32	6.20	5.44	47	6.22	5.60
33	7.99	7.88	48	9.66	11.24 x
34	6.42	8.02 x	49	4.21	8.01 xx
35	8.36	8.42	50	8.17	10.32 xx
36	6.44	5.92	51	10.77	12.66 x
37	7.84	8.21	52	5.35	6.79 x?
38	6.77	6.02	53	7.81	10.57 x
39	6.58	6.11	54	8.80	10.17 x?
40	8.77	8.65	55	10.69	11.06
41	7.19	6.47	56	7.18	6.93
42	7.63	7.93	57	8.16	10.04 x
43	6.23	5.81	58	8.33	8.72
44	6.37	6.48	59	4.43	8.98 xx

CV = 5,4 %
Niveau de signification des différences dues au traitement zinc :
x . . . . . PPDS : 1,51 g pour P = 5 % ;
xx . . . . PPDS : 2,0 g pour P = 1 %
x? . . . . résultats légèrement inférieurs à la PPDS.

Tableau XIV

TAUX DE ZINC DE LA MATIERE SECHE ET QUANTITES DE ZINC EXPORTEES PAR POT
(essai n'ayant pas reçu de zinc)

N° sol	Taux de Zn en mg/kg MS.	Quant. de Zn exportée par pot (µg)	N° sol	Taux de Zn en mg/kg MS.	Quant. de Zn exportée par pot (µg)
30	33.5	269	45	36.6	300
31	43.0	320	46	21.7	173
32	31.2	193	47	59.0	367
33	25.0	200	48	11.7	143 x
34	20.0	328 x	49	17.0	71 x
35	46.5	389	50	12.2	100 x
36	74.5	480	51	10.5	113 x
37	31.5	247	52	16.7	89 x?
38	51.5	349	53	16.7	131 x
39	21.5	142	54	15.0	132 x?
40	42.7	375	55	13.2	141
41	65.2	469	56	24.3	175
42	29.0	221	57	14.7	120 x
43	50.0	314	58	48.5	404
44	33.0	210	59	8.75	39 x

x : maïs carencé ; diagnostic établi d'après le test cultural (tabl.XIII)
x ? : limite de carence.

On notera que le pH des terres après culture n'a pas subi de variation notable.

4.2 - MESURE DES QUANTITES DE ZINC FOURNIES PAR LA DESORPTION SUR MODELE DE RACINE.

La technique proposée en (3.3) est expérimentée avec cette même série de sols. Les résultats sont donnés dans le tableau XV.

Tableau XV

RESULTATS DE CALCUL DU ZINC DISPONIBLE (D).

N° sol	R_r	R_e	C (ppm)	D (µg/kg/j)	pH
30	877	76 400	0.43	2.47	5.85
31	742	165 300	0.70	1.57	5.25
32	1 043	124 400	0.325	1.37	5.2
33	275	43 200	0.30	0.96	5.95
34	228	31 000	0.10	0.37 x	7.90
35	4 877	223 300	0.61	6.65	4.9
36	7 101	297 800	1.20	14.30	4.55
37	1515	149 100	0.47	2.40	5.25
38	10 282	212 300	0.595	14.30	5.45
39	240	43 700	0.215	0.59	7.6
40	4 780	213 700	0.75	8.40	5.1
41	4 504	214 500	1.08	11.30	5.15
42	306	11 300	0.13	1.76	6.7
43	232	53 800	0.13	2.80	6.4
44	3 377	219 400	0.28	2.15	4.95
45	957	138 400	0.94	3.25	5.25
46	737	87 300	0.39	1.60	5.75
47	1 566	146 700	2.80	15.0	5.1
48	168	18 700	0.02	0.10 x	7.75
49	207	8 400	0.02	0.25 x	7.65
50	147	20 400	0.035	0.13 x	7.75
51	230	24 500	0.030	0.17 x	7.55
52	356	25 000	0.055	0.39 x?	6.0
53	225	86 400	0.36	0.47 x	6.3
54	246	22 400	0.060	0.33 x?	6.8
55	300	50 200	0.12	0.36	6.1
56	2 583	168 600	0.15	1.15	5.25
57	189	93 300	0.13	0.13 x	6.10
58	733	130 300	0.88	2.48	4.95
59	260	18 200	0.010	0.07 x	6.70

x : sols carencés en zinc d'après essais en serre.

4.3 - DISCUSSION.

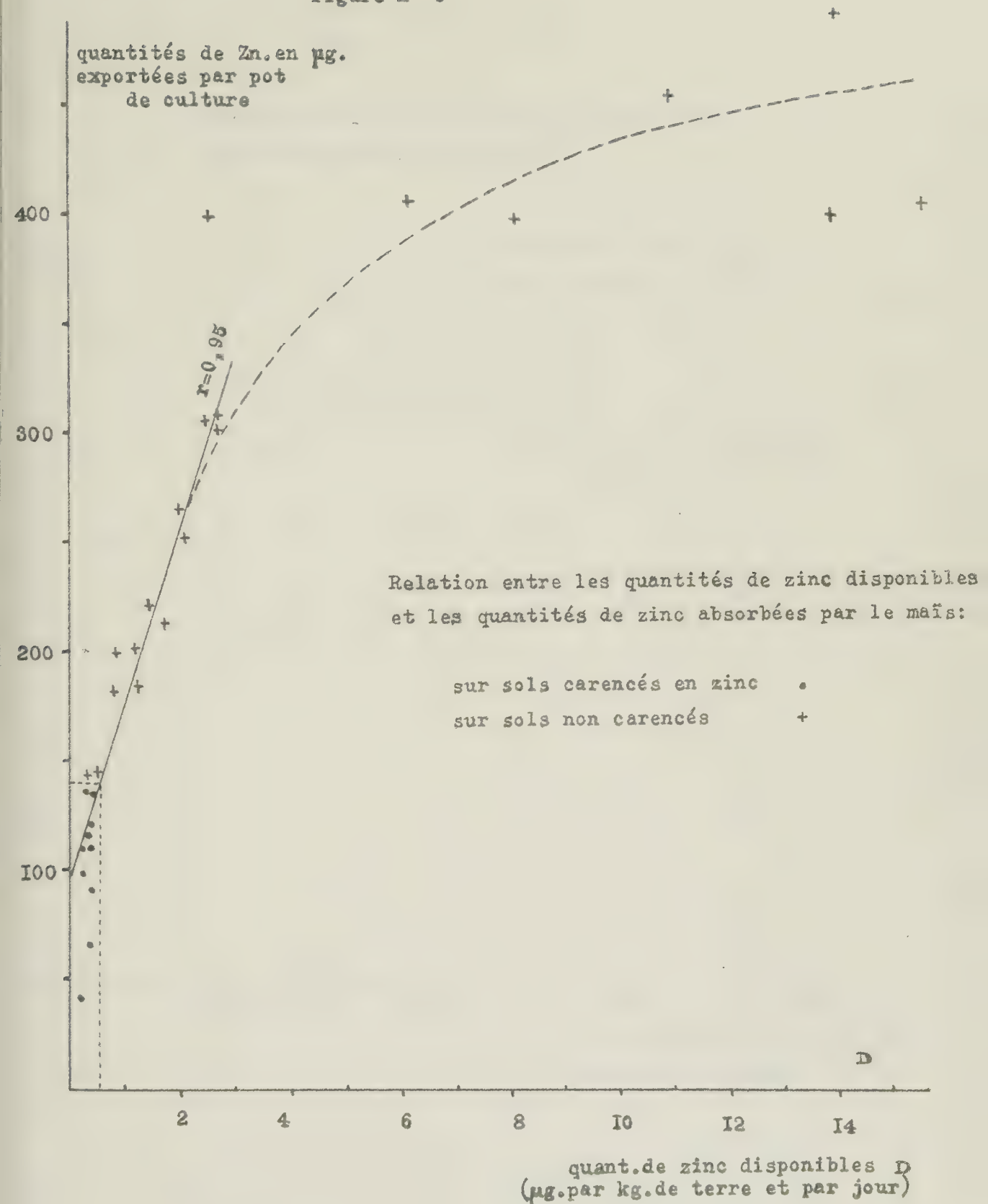
Le graphique de la figure 6, sur lequel la quantité de zinc exportée par la récolte est représentée en fonction de la quantité désorbée D, montre l'existence d'une relation d'allure parabolique, qui peut présenter un triple aspect : la première partie de la ligne de régression intéresse 11 sols, dont 10 carencés en zinc (tableau XIII) ayant une valeur D inférieure à 0,55 µg de zinc par kg de terre et par jour et correspondant à une quantité de zinc exportée < 140 µg par pot. Dans les conditions de l'expérience, le seuil fixé pour D, quantité de zinc disponible, constitue donc une base de diagnostic de la carence en zinc valable pour 29 cas sur 30 soit 96,5 %.

La ligne de régression, dans sa partie comprise entre l'origine et D = 3, présente une allure sensiblement linéaire. Le coefficient de corrélation r, calculé entre les variables et égal à 0,95, démontre le rôle direct de la quantité de zinc mobile fournie par le sol sur l'alimentation en zinc du Maïs , la dernière partie de la courbe suggère que les sols particulièrement riches en Zn facilement mobile fournissent à la plante plus de zinc qu'elle n'en peut absorber , c'est la phase de consommation de luxe ou, à l'extrême, d'intoxication.

Sur la figure 7, les quantités de zinc absorbées sont représentées en fonction du pH des sols ; le coefficient de corrélation r obtenu dans ce cas est égal à -0,73. Ce graphique exprime bien l'intervention active du pH sur l'intensité de l'absorption du zinc, donc sur le degré de disponibilité du sol, l'un étant la conséquence de l'autre ; l'absorption du zinc par le Maïs est nettement freinée lorsque le pH est supérieur à 6, limitant ainsi le développement de la plante (carence). Cette dernière observation concernant le rôle du pH en tant que facteur du sol intervenant directement sur la disponibilité du zinc est une confirmation de résultats semblables, précédemment signalés (38).

La considération du pH du sous-sol est encore instructive à cet égard dans ses relations avec le pH du sol et avec,la réaction des cultures de Maïs de plein champ.

figure n° 6



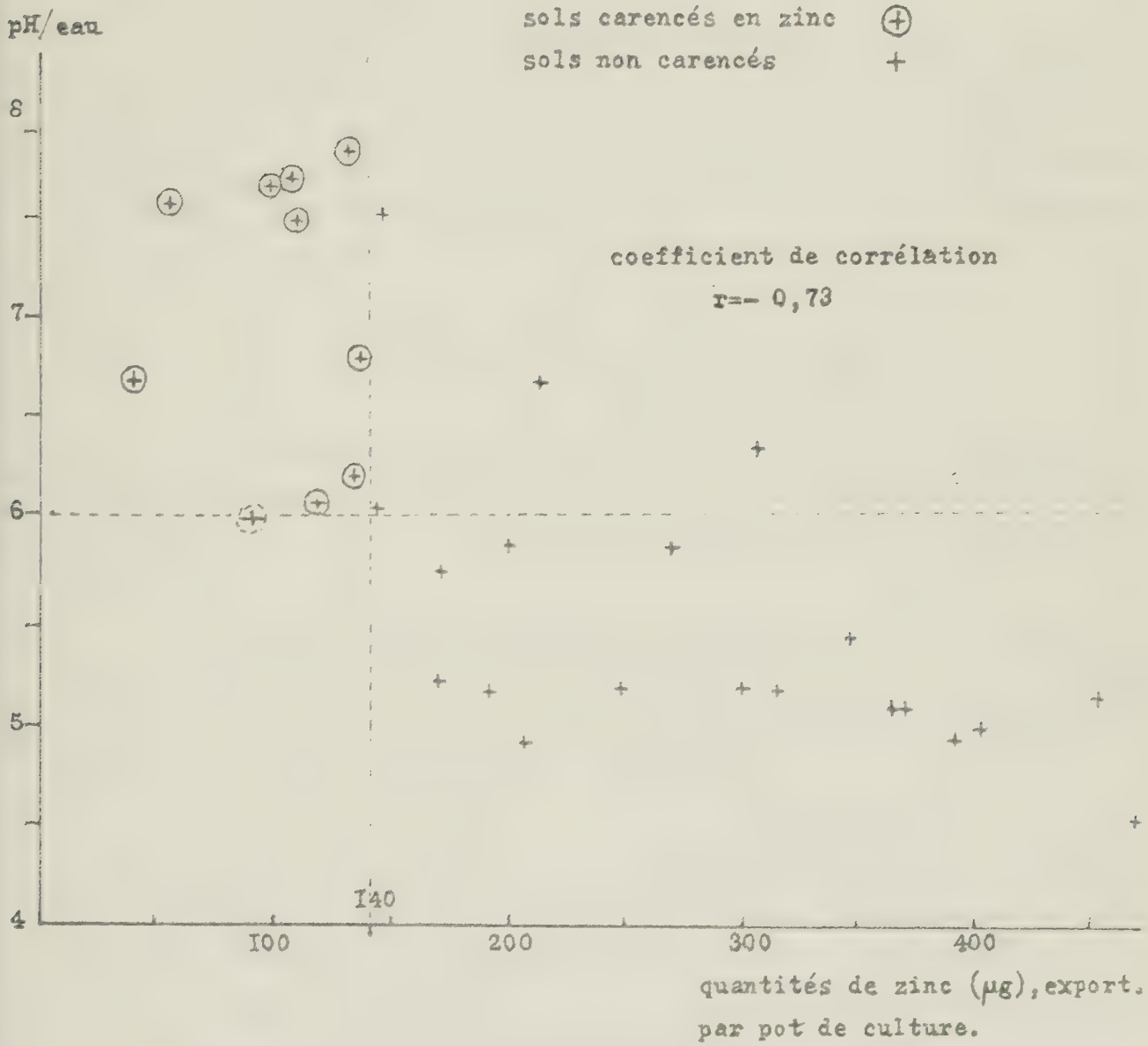
Relation entre les quantités de zinc disponibles et les quantités de zinc absorbées par le maïs:

sur sols carencés en zinc •

sur sols non carencés +

figure n° 7

Relation entre le pH du sol et les quantités de zinc absorbées par le maïs



Le test cultural en pot a confirmé en effet l'état de déficience des 5 sols (48 - 49 - 50 - 51 - 59) nettement alcalins, qui donnaient au champ des maïs présentant des symptômes de carence ; ce même test a désigné 5 nouveaux sols probablement déficients (34 - 52 - 53 - 54 - 57), dont 3 avec certitude, où les maïs au champ étaient apparemment normaux. Sans doute ces plantes ont-elles subi une modification d'un état précarentiel, sous l'influence d'horizons de sous-sol nettement plus acides.

C'est ce que fait ressortir la comparaison des pH de ces sols (41.1). Cette observation met l'accent sur l'importance de l'échantillonnage du sol dans la valeur agronomique de l'analyse et découvre l'aspect d'un problème parmi les multiples autres facteurs de variation du milieu intervenant au champ : hétérogénéité physicochimique du profil du sol et fourniture en eau en particulier.

4.4 - CONCLUSIONS. VALIDITE DU SYSTEME.

La réponse satisfaisante apportée par la technique proposée montre l'intérêt que représente la fraction de zinc désorbée du sol pour la détermination de la fraction disponible pour la plante en un temps donné.

L'application de la conception dynamique de l'analyse du sol permet ainsi d'établir, pour des sols moyennement pourvus en zinc, une corrélation étroite de coefficient r = 0,95 entre les quantités absorbées par le Maïs et les quantités disponibles calculées (D).

Par la connaissance qu'il donne des disponibilités en zinc du sol, le paramètre (D) fournit une base d'appréciation du niveau d'alimentation du Maïs, d'autant plus importante que ce niveau se rapproche d'un seuil critique au-dessous duquel les besoins en zinc ne sont plus satisfaits.

Ces essais ont montré que, pour un lot de 30 sols dont 10 étaient insuffisamment pourvus en zinc, les conditions de la fourniture du zinc au Maïs sont précisées avec une probabilité de 96,5 %, pour un seuil de carence situé à une valeur D = 0,55µg de zinc par kg de terre et par jour.

Cependant, malgré son intérêt, l'analyse dynamique du sol appliquée au zinc paraît difficilement utilisable dans la pratique agricole courante. En effet, la détermination du zinc désorbé est subordonnée au temps

(3 à 4 semaines) nécessaire à la dilution préalable du zinc radioactif dans le sol ; pendant un temps égal, il est possible de procéder à un test cultural du sol à analyser par le moyen d'une expérimentation en serre et il est bien évident qu'aucune méthode d'analyse chimique ne peut fournir de meilleur diagnostic. Dans ces conditions, l'exploitation de l'analyse dynamique se limiterait à des cas particuliers.

D'autres possibilités d'investigation dans le domaine expérimental restent néanmoins ouvertes pour chercher à améliorer les conditions techniques dans le sens d'une meilleure efficacité. Le principe de la dilution isotopique du Zn a été appliqué jusqu'ici sans que nous ayons envisagé les possibilités offertes par une dilution limitée dans le temps. Ce sera l'objet des chapîtres suivants.

5. Cinquième Partie.

RECHERCHE D'UNE APPLICATION AGRONOMIQUE.

5.1 - INTRODUCTION.

En sols acides ou très acides la diffusion du zinc radioactif conduit, après une durée de temps suffisante, à un mélange intime des deux isotopes au sein du "pool" ionique en équilibre entre la phase colloïdale absorbante et la solution du sol. Il en est de même dans un sol peu acide à alcalin, où le Zn-65, par des processus beaucoup plus complexes liés également aux lois de la thermodynamique chimique, se partage isotopiquement dans les formes ioniques (Zinc adsorbé et en solution) ou combinées (hydroxydes précipités et zincates plus ou moins solubles).

A l'équilibre dynamique du mélange isotopique il a été possible d'appliquer des techniques d'échange du zinc et de calculer par l'arithmétique des mélanges certains éléments du dynamisme du zinc dans le sol.

Le problème paraît différent lorsque, quelques heures seulement après le début de la diffusion, on procède à une désorption ionique sur échangeur. Dans le cas des terres acides la diffusion, quoique partielle, s'exerce uniquement sur la phase colloïdale du sol ; dans le cas de sols alcalins un début de diffusion s'opère dans chacune des formes de partage du zinc : adsorbée, soluble et insoluble.

Sous l'effet de la désorption, un nouveau remaniement des isotopes se produit, contrariant le premier mouvement de diffusion.

Pour que les intensités de la désorption des deux isotopes du zinc soient identiques, il importe qu'un état d'équilibre dynamique secondaire se produise rapidement entre le mélange isotopique du courant de désorption et le mélange isotopique du composé insoluble de sorte que, isolément, le Zn-65 du complexe colloïdal participe à un moment donné au courant de désorption. Le mécanisme de ces phénomènes est extrêmement complexe et son analyse n'entre pas dans l'objet de ce travail ; quelques expériences simples du comportement du Zn-65 - en particulier à l'égard de composés insolubles en équilibre de réaction - vont permettre d'asseoir certaines hypothèses pour l'étude et l'application au sol de la dilution isotopique partielle.

5.2 - ETUDE EXPERIMENTALE DE DILUTION ISOTOPIQUE ET DE DESORPTION DU Zn-65 A EQUILIBRE PARTIEL.

52.1 - Essais de diffusibilité du Zn-65 vis-à-vis de composés d'hydroxydes en milieux purs.

Essais préliminaires d'insolubilisation du Zn en solution pure.

Pour situer l'importance des fractions de Zn insolubilisées à un pH donné, la courbe complète du degré d'insolubilisation est tracée, couvrant l'échelle des pH comprise entre 4 et 9.

A 50 ml d'une solution de chlorure de zinc contenant 10 grammes de zinc par litre, on ajoute 1 µCi de Zn-65, puis on amène au pH désiré à l'aide du pHmètre avec des solutions HCl ou Ca(OH)2. On agite et on laisse reposer pendant 24 heures. Après centrifugation, l'activité du surnageant est mesurée avec le compteur à scintillation. La figure 8 indique le pourcentage de Zn-65, calculé par rapport à la dose initiale servant de témoin, restant en solution en fonction du pH.On observe que 50 % environ du zinc est insolubilisé vers la valeur 6,5 du pH, qui correspond sensiblement au point d'inflexion de la courbe , il est important en outre de noter qu'à pH voisin de 8,5 il n'y a plus de zinc à l'état libre en solution.

Comportement du Zn-65 de la fraction insoluble sous l'effet d'un déplacement de l'équilibre du mélange isotopique.

L'objet de l'expérience est de mesurer le degré de stabilité ou de diffusibilité du Zn-65 d'un hydroxyde de Zn - Zn-65, lorsque l'équilibre isotopique est déplacé par enlèvement du zinc marqué de la phase soluble.

Matériel et méthode. Dans une solution de chlorure de zinc contenant 10 g de zinc par litre, on ajoute, suivant les cas, du Zn-65 selon deux procédés schématisés dans la figure n° 9.

- Premier procédé : une série de 3 flacons reçoit 10 ml de la solution de Cl_2Zn , les flacons 2 et 3 reçoivent en plus 1 µCi de Zn-65. Après mélange de la solution, le pH des 3 flacons est amené à 7,5 avec une solution de Ca(OH)2, et le volume à 30 ml.
- deuxième procédé : le Zn-65 est ajouté une heure après que le pH de la solution ait été ajusté à 7,5. Dans ce cas,le mélange isotopique se fait après la formation du précipité.

figure n° 8

Courbe d'insolubilisation du zinc-65
en solution pure, en fonction du pH

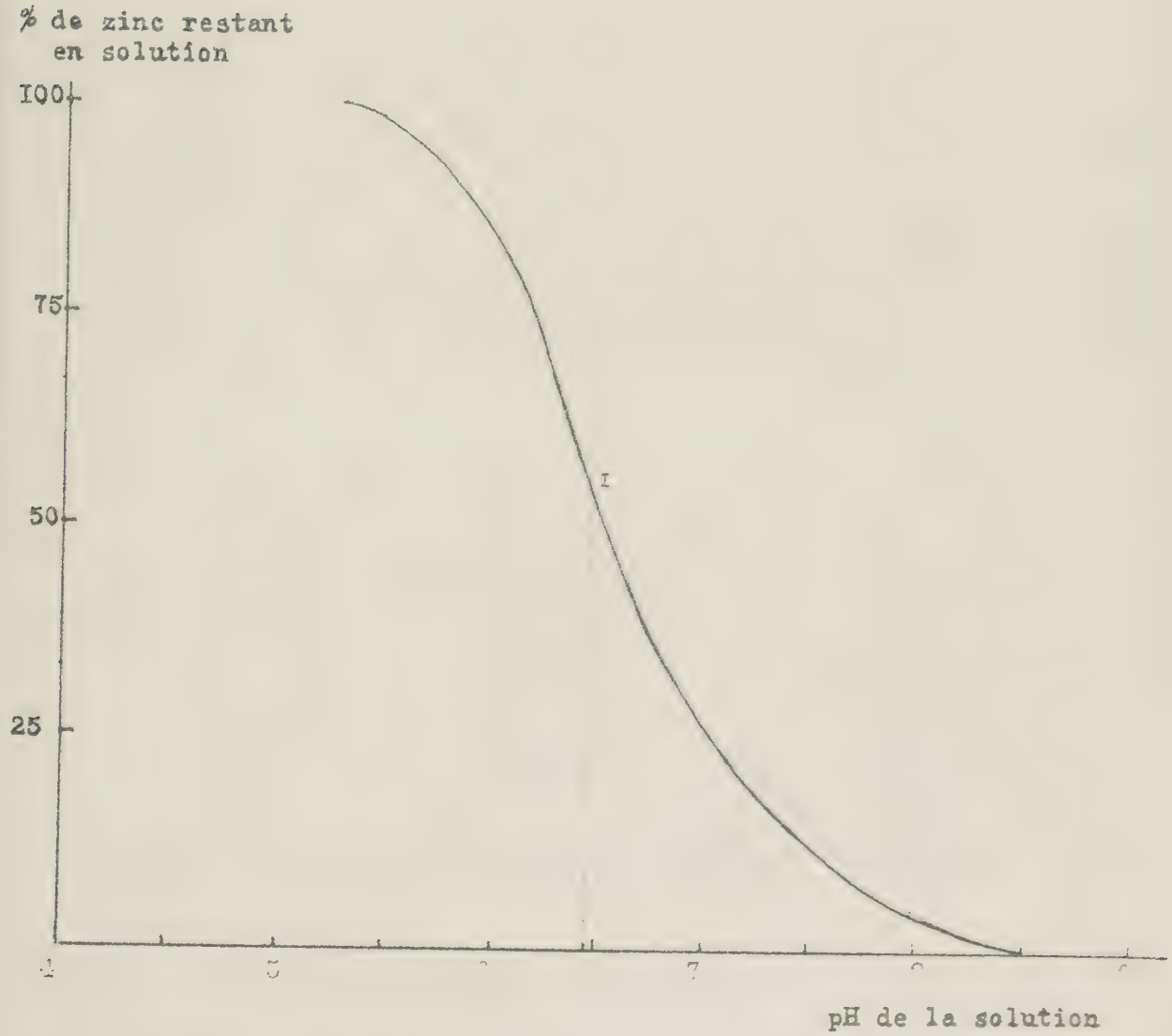
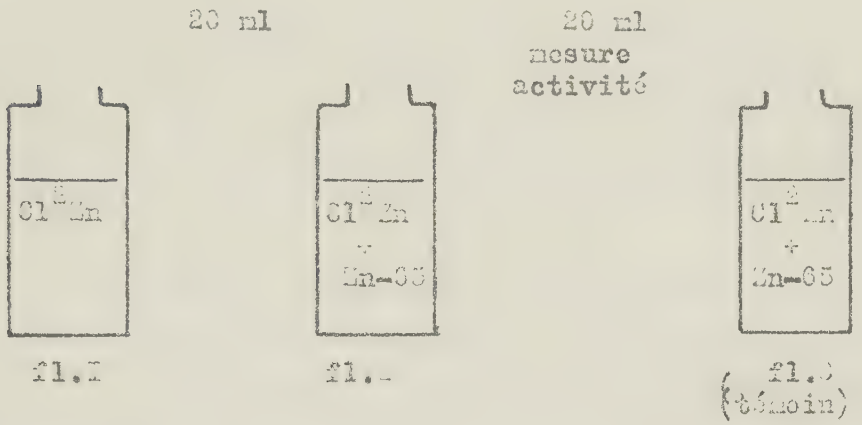
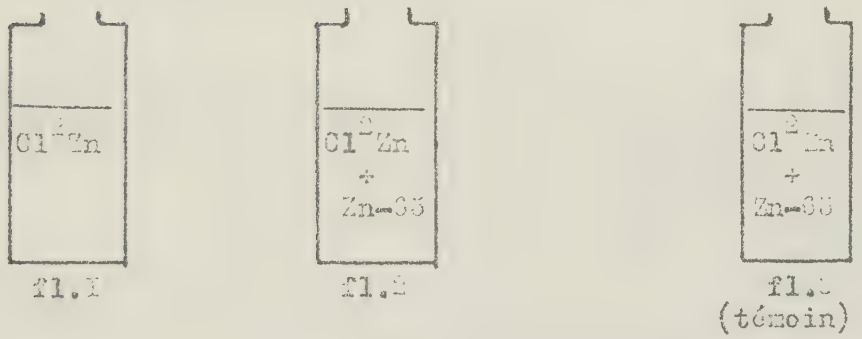


figure n° 9

Expériences de mesures du degré de stabilité ou de diffusibilité du Zn-65 à partir d'un hydroxyde de Zn_ Zn-65



Série I. Zn-65 apporté avant précipitation du zinc.



Série 2. Zn-65 apporté après précipitation du zinc.

On amène également à un volume de 30 ml. Après 1 heure de contact, les flacons de chaque préparation sont centrifugés simultanément. Du flacon n° 2 de chaque série, 20 ml de surnageant sont prélevés et remplacés par 20 ml du flacon n° 1. A la suite de cette opération, les conditions chimiques à l'intérieur des flacons 2 et 3 se retrouvent strictement les mêmes qu'au départ ; seul l'équilibre isotopique est déplacé dans le flacon 2 par l'exportation du Zn-65 de la solution.

Deux prélèvements identiques et successifs de 20 ml sont effectués dans les flacons n° 2, entraînant une concentration en Zn-65 6 fois moindre dans la phase soluble. Les flacons n° 3 servent de témoins de comparaison dans le cas d'une évolution possible du rapport d'insolubilisation dans le temps.

Après 48 heures de contact, les flacons n° 2 et 3 sont centrifugés et 20 ml prélevés dans le surnageant. Dans la série 2, le flacon témoin subit ensuite 2 prélèvements de Zn-65 dans le surnageant, comme ci-dessus, suivis d'une période de 48 heures de repos avant centrifugation et prélèvement de 20 ml pour mesure d'activité(1). La radioactivité de toutes les fractions prélevées est mesurée au compteur. Les résultats sont donnés dans le tableau XVI.

Résultats et discussion.

Tableau XVI

EVOLUTION DE LA RADIOACTIVITE D'UN PRECIPITE DE Zn-65 EN SOLUTION PURE A pH 7,5 SOUMIS A UN DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE ISOTOPIQUE.

Nature des solutions		activité du surnageant en % de l'activité totale	activité du précipité en % de l'activité totale	activité du précipité % du total	diffusion du Zn-65 depuis la phase insoluble vers la solution	
		début de l'expérience		après 48 h.	% du total	% de la phase insoluble
solution n° 1 Zn-65 apporté avant précipitation du zinc	Témoin	18.2	82.8	82.6	≠≠ 0	≠≠ 0
	Zn-65 prélevé	3	82.8	75.4	+ 6.9	+ 8.4
solution n° 2 Zn-65 apporté après précipitation du zinc	Témoin	39.4	60.6	69.2	- 8.6	-14.2
				(1)59.7	+ 9.5	+13.8
	Zn-65 prélevé	6.5	60.6	55.7	+ 4.9	+ 8.1

Dans la préparation n° 1, où le mélange isotopique est intimement réalisé au départ, le déplacement de l'équilibre de ce mélange provoque après 48 heures une diffusion importante de Zn-65 depuis la phase insoluble, atteignant 8,4 % de l'activité totale du précipité. Pendant ce même temps, le témoin ne subit pas de modifications notables.

Dans la préparation n° 2, où la séparation des deux phases à pH 7,5 est faite avant incorporation du Zn-65, on observe qu'au début de l'expérience - c'est-à-dire une heure après l'incorporation du Zn-65 - la proportion du mélange isotopique dans le précipité est nettement inférieure à celle obtenue avec la première préparation (60,6 % contre 82,8 % de la radioactivité totale).

Dans les deux cas, le prélèvement du Zn-65 de la solution entraîne une migration de Zn-65 depuis le précipité, atteignant 8 % de son activité propre.

L'évolution du témoin après 48 heures, indiquant un enrichissement de 14,2 % du précipité par diffusion du Zn-65 de la solution, laisse prévoir la poursuite de cette migration depuis 68,2 % jusqu'à 82,8 %, son point d'équilibre, pouvant être atteint après 4 à 6 jours. L'expérience n'a pas été poursuivie plus longuement dans ce sens.

Après avoir procédé de la même manière au déplacement de l'équilibre isotopique dans le témoin, on constate le changement de sens de la diffusion du Zn-65 après 48 heures supplémentaires ; dans ce cas, la phase insoluble subit un appauvrissement de 13,8 %, de même importance que l'enrichissement.

Conclusion.

Ces expériences ont démontré que, dans un système en équilibre chimique à deux phases où le zinc peut entrer dans des combinaisons insolubles du type hydroxydes (ou zincates), un échange permanent de zinc se produit par diffusion dans l'une et l'autre phase.

Cette propriété peut être appliquée à l'étude des conditions d'une dilution isotopique du zinc et permet la détermination d'une cinétique de diffusibilité du Zn-65 depuis une solution vers des formes insolubles de zinc. On peut prévoir que, dans un milieu pur, l'équilibre du mélange isotopique sera atteint après 4 à 6 jours.

52.2 - Diffusion et désorption partielle du Zn-65 dans le sol.

L'expérience décrite au § 322.3 et illustrée par la figure 3 est reprise dans ses éléments essentiels en vue de l'étude dynamique de la désorption du Zn-65 dans ses rapports avec les durées de dilution et de désorption.

Matériel et méthode.

Les terres 135 et 136 sont utilisées à nouveau. Les périodes de dilution isotopique sont limitées à 2 - 3 - 4 - 5 - 6 jours, l'apport initial en Zn-65 étant de 4 µCi.

Les périodes de désorptions successives appliquées aux sols sont fixées à : 1 - 2 - 3 - 4 jours.

Les activités désorbées vers le modèle de racine sont rapportées à un jour de désorption.

Résultats et discussion.

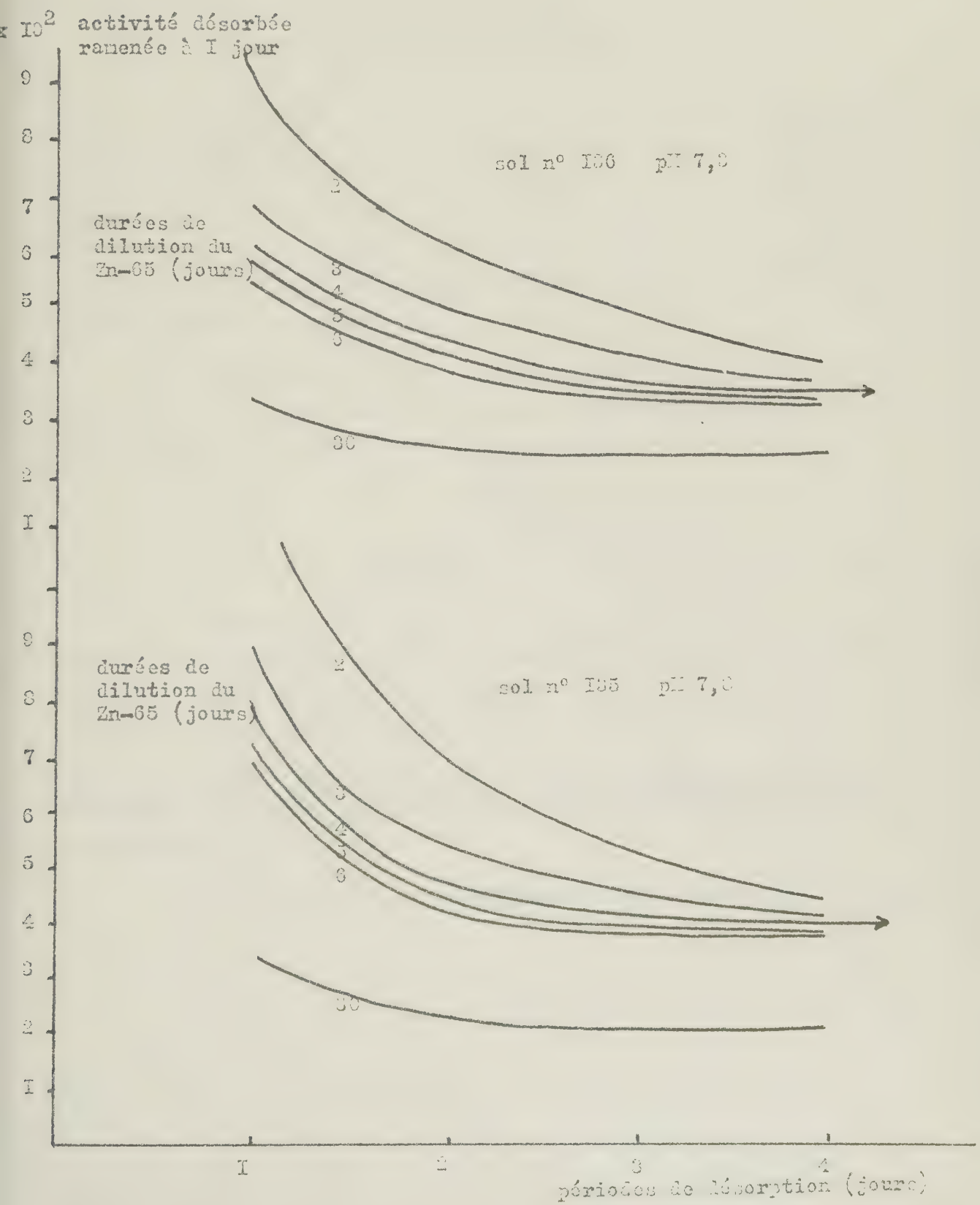
L'allure du phénomène est donnée par les graphiques des figures 10 et 10 bis , à la différence des courbes de désorption de la figure 3, pour lesquelles un équilibre est atteint après 1 jour seulement de désorption, dans le cas présent l'activité désorbée pour les 2 sols tend vers un équilibre à partir de 2 à 3 jours de désorption et après 4 jours au moins de dilution.

Moyennant certaines conditions, il apparaît qu'une fraction du zinc désorbé, sensiblement constante, peut être obtenue et mesurée à partir d'un mélange isotopique n'ayant que partiellement diffusé dans un sol. La période de dilution ajoutée à la période de désorption nécessaire pour amorcer un courant constant de désorption paraît correspondre au temps nécessaire pour que s'effectue l'arrangement isotopique entre la solution du sol et les produits d'insolubilisation obtenus à pH élevé (6 jours environ - se reporter à l'expérience précédente).

La concordance de ces deux résultats laisse donc prévoir que, dans le cas particulier de sols dont le pH favorise la formation de composés insolubles d'hydroxydes de zinc ou de zincates, un mélange isotopique est assez rapidement obtenu, capable de s'adapter aux conditions de la désorption, bien que cette dilution ne concerne qu'une partie seulement des réserves mobiles de zinc du sol. La détermination de cette fraction mobile du zinc exige aussi que l'extraction du Zn-65 par l'acétate d'ammonium touche les mêmes fractions du zinc du mélange isotopique.

figures n° I0 et I1 bis

Intensité de la désorption en fonction des durées
de la dilution isotopique et de la désorption



L'étude de l'évolution comparée des paramètres R_r et R_e en fonction du temps de dilution est abordée pour préciser quels rapports les relient.

52.3 - Variations comparées des paramètres R_r et R_e dans le cas d'un équilibre isotopique partiel.

La relation utilisée pour le calcul de la quantité (D) de zinc mobile, désorbé, fait intervenir le rapport R_r/R_e des deux paramètres ; ils sont susceptibles de subir des variations en fonction de différents facteurs: durée de dilution isotopique, intensité de la désorption par les résines et de l'extraction par l'acétate. Par un examen détaillé des variations de ce rapport, on se propose d'apporter une réponse supplémentaire au problème de l'équilibre isotopique partiel.

Matériel et méthode.

Trois sols, de nature physique et pH différents, sont utilisés dans cet essai (série de sols du chapître 41.1) :

n° 31 . . . . pH 5,25, sableux acide ;

n° 53 . . . . pH 5,95, limono-argileux acide ;

n° 50 . . . . pH 7,75, argilo-calcaire (7,2 % CO_3Ca), maïs carencé.

20 grammes de terre sont placés dans un flacon en polyéthylène de 200 ml, on ajoute 1 µCi - 2 µCi et 5 µCi respectivement aux terres n° 31 - 53 et 50, on amène à capacité de rétention avec de l'eau distillée, respectivement : 10 % - 17 % - 36 % du poids de terre.

Après : 4 - 10 - 20 - 30 jours de dilution du Zn-65, on procède d'une part à une double désorption de 2 jours sur échangeur de résine, d'autre part à une extraction par l'acétate d'ammonium suivant le protocole expérimental 3.3

Les résultats obtenus correspondent à la moyenne de 3 répétitions.

Résultats et discussion.

Tableau XVII.

VARIATIONS DU RAPPORT R_r/R_e EN FONCTION DE LA DUREE DE LA DILUTION DU Zn-65.

Durée de dilution		N° des sols 50 (pH 7,75)	53 (pH 5,95)	31 (pH 5,25)
4 jours	R_r	357	324	252
	R_e	45 500	123 500	178 100
	$R_r/R_e 10^3$	7,8	2,6	4,8
10 jours	R_r	224	261	780
	R_e	32 100	103 000	174 000
	$R_r/R_e 10^3$	7,0	2,5	4,5
20 jours	R_r	182	240	758
	R_e	24 800	98 100	171 000
	$R_r/R_e 10^3$	7,4	2,45	4,4
30 jours	R_r	147	225	742
	R_e	20 400	86 400	165 300
	$R_r/R_e 10^3$	7,2	2,6	4,5

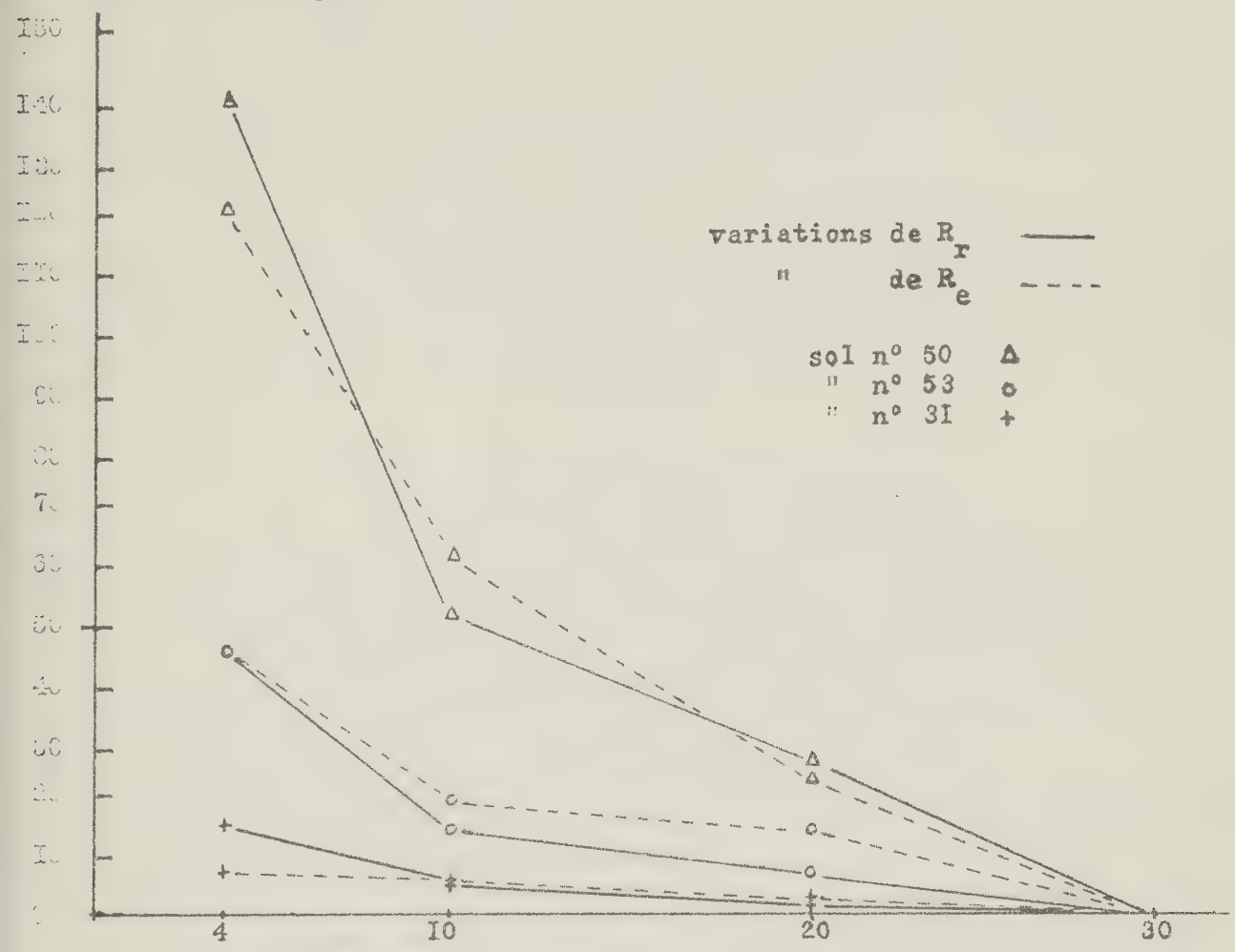
La figure 11 précise les variations des données expérimentales en fonction du temps ; les résultats sont comparés à ceux relevés après 30 jours, qui sont pris comme base. Les graphiques révèlent :

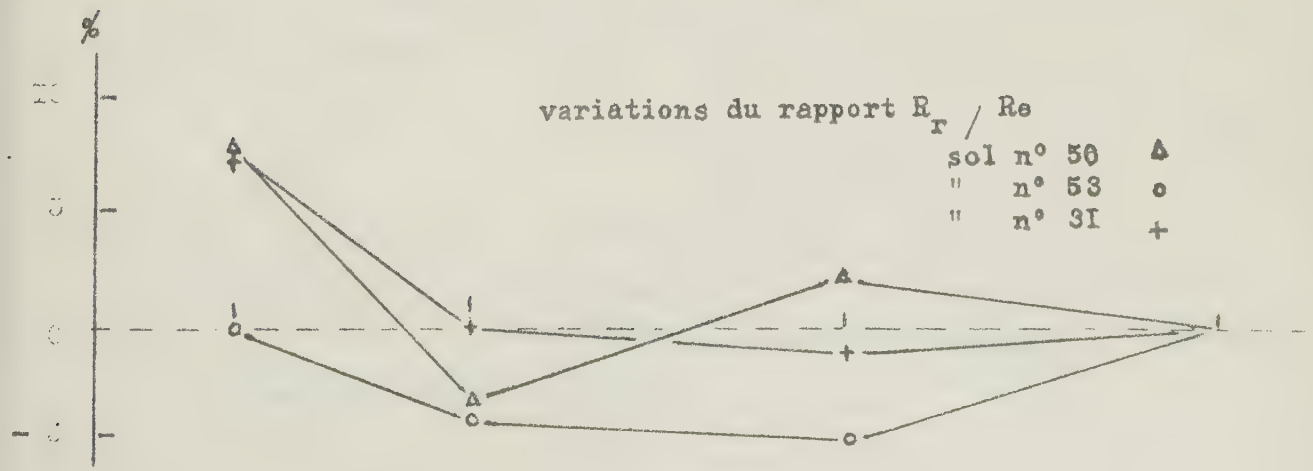
1) une concordance étroite entre la cynarique des quantités de Zn-65 désorbé sur résines et la fraction du Zn-65 échangeable par l'acétate d'ammonium. Cette relation est indépendante de la nature du sol.
2) une influence de la texture, qui se traduit par une diminution plus rapide des quantités de zinc extraites dans la terre argileuse n° 50 que dans la terre sableuse n° 31. Dans ce dernier cas l'équilibre dynamique du Zn-65 au cours de la dilution isotopique est atteint beaucoup plus rapidement. Il semble que la terre n° 50 soit encore loin d'atteindre son équilibre à 30 jours, et probablement au-delà.
3) une indépendance vis-à-vis du temps du rapport Rr/Re (écarts ne dépassant pas 6 %).

figure n° II

Variations des paramètres R_r, R_e et du rapport R_r / R_e
en fonction du temps de dilution du Zn-65

des écarts des mesures
r rapport à t = 30 jours





Conséquences.

La dilution isotopique, lorsqu'elle est poursuivie dans un temps limité, conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus à équilibre dynamique. D'un point de vue théorique, ceci démontre que la fourniture en zinc du sol s'effectue à partir de sites colloïdaux du sol directement accessibles et portant des ions échangeables par l'ammonium. Cela signifie que la totalité du zinc déplacé par l'acétate d'ammonium au même pH que le sol participe directement à l'alimentation de la solution du sol.

D'un point de vue pratique, la dilution isotopique à équilibre partiel ouvre des possibilités plus larges d'exploitation de l'analyse dynamique du sol à des fins agronomiques. C'est dans ce sens qu'un certain nombre de cas concrets seront examinés dans ce qui suit .

5.3 - ESSAI D'APPLICATIONS AGRONOMIQUES.

53.1 - Nouveau protocole expérimental de calcul des disponibilités du zinc.

Les modalités opératoires sont les mêmes que celles proposées au chapître 3.3, avec comme modifications :

- la durée de la dilution isotopique, limitée à 4 jours ;
- la durée de la désorption par les résines, fixée à 48 heures pour chacune des deux désorptions successives.

Résumé des différentes opérations requises pour la détermination du zinc désorbé (D). Méthode usuelle.

Traitements successifs de l'échantillon de terre 1 :

1) Dilution isotopique du Zinc-65 : 20 g de terre + 1 à 5 µCi de Zn-65 ;
   rapport $\frac{\text{terre}}{\text{eau}} = \frac{1}{1}$;
   4 jours d'agitation à vitesse lente ;
   température 20°C.

2) Désorption du Zinc-65 : a/ 1ère désorption de 48 heures sur échangeur 1 (10cc de résines) ;
   b/ 2ème désorption de 48 heures sur échangeur 2 (10cc de résines) ;
   } température 20°C

3) Extraction du Zinc 65 : suspension de terre amenée dans le rapport 20 g de terre / 50 ml d'eau ;

agitation pendant une heure à vitesse lente en présence de 50 ml de solution 2 N acétate d'ammonium, amenée préalablement au pH du sol ;

filtration.

4) Mesures de radioactivité (compteur à scintillation) :

a/ sur résines de l'échangeur 1

b/ " " 2 (Rr) ;

c/ sur extrait acétate (aliquote de 20 ml) ; permet le calcul de (Re).

Traitements de l'échantillon de terre 2 -

1) Extraction du zinc : 20 g de terre dans 100 ml de solution acétate d'ammonium N amené au pH du sol ;

1 heure d'agitation à 20° C

filtration sur filtre lavé avec HCl.

2) Dosage du zinc :

a/ concentration de l'extrait acétate sur colonne de résines anioniques retenant le zinc ; élution du zinc sous faible volume ;

b/ dosage du zinc par spectrophotométrie d'absorption atomique ; ce résultat fournit la valeur (C) ppm de la concentration en zinc du sol .

Calcul du zinc désorbé en 1 jour - $D = \frac{Rr}{Re \times t}$.

53.2 - Résultats obtenus.

L'application de la mesure du zinc désorbé à l'étude de ses disponibilités est faite sur un échantillonnage très varié de sols maïsicoles du Sud-Ouest atlantique. La carte de la figure 12 situe à l'échelle régionale la position de ces différents sols.

Une centaine de sols de nature différente sont expérimentés. Les tests expérimentaux sur des cultures en pots n'ont pas été effectués pour ces sols , seules les observations faites au champ sur le maïs en cours de développement fournissent les éléments d'une appréciation des conditions de l'alimentation en zinc de la plante. Certains des sols étudiés constituent des couples correspondant à des sols d'un même champ, ayant les mêmes caractéristiques physiques (exemple cité pour les sols 135 et 136) mais l'un portant des maïs carencés en zinc, l'autre des maïs d'apparence normale.

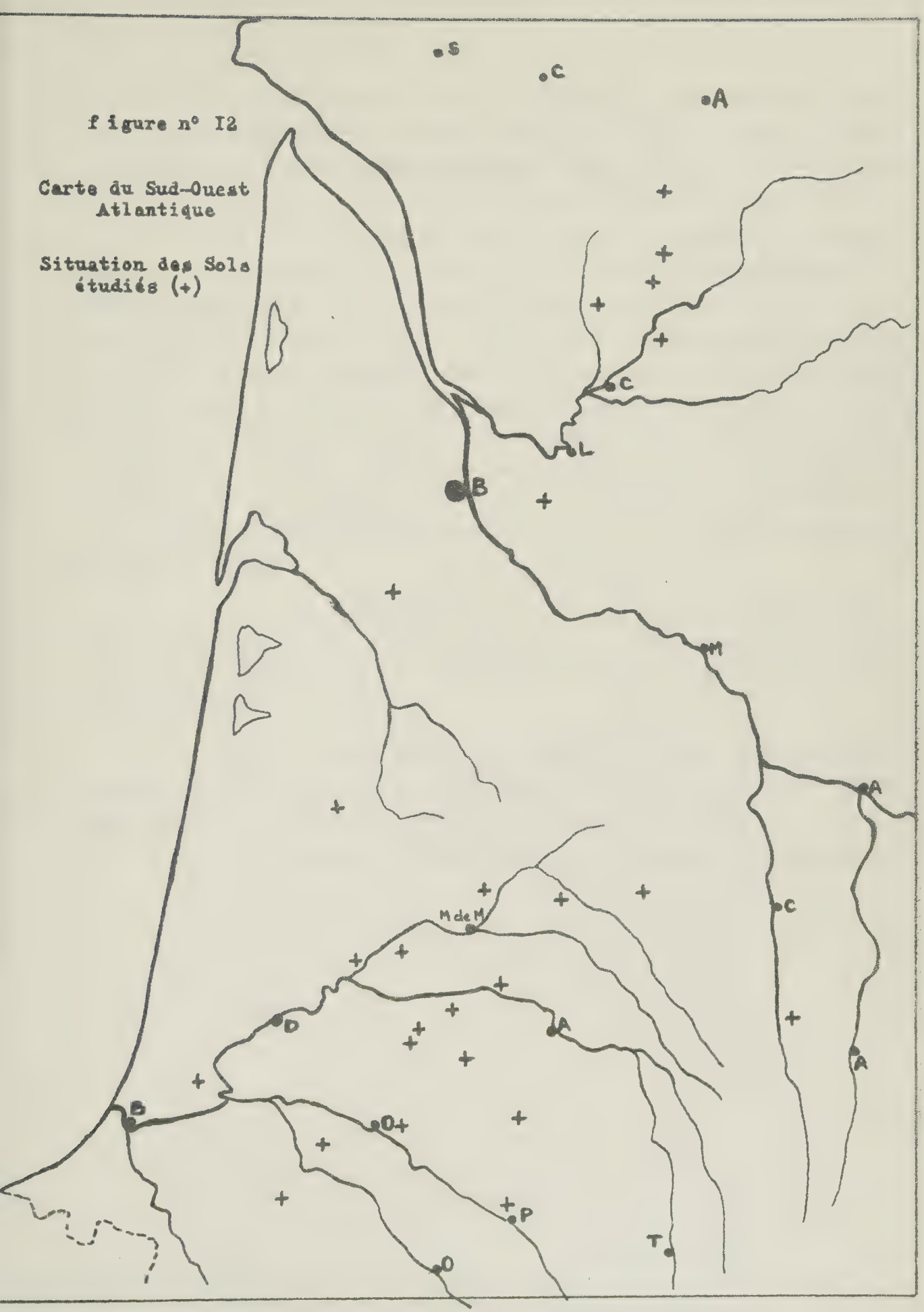


figure n° I2

Carte du Sud-Ouest Atlantique

Situation des Sols étudiés (+)

Pour la majorité des exemples cités, les observations des cultures au champ ont été faites sur une même variété de maïs : Iowa 44.17, en vue d'éliminer les interférences dues au facteur génétique dans l'étude de corrélation entre la fourniture du zinc par le sol et le niveau d'alimentation de la culture.

Les sols étudiés sont représentés dans un diagramme de texture, qui les classe en fonction de leurs caractères granulométriques (figure 13). On a également porté sur le graphique la série des sols n° 30 à 59 qui ont fait l'objet de la quatrième partie de cette étude. On rappelle que l'ensemble des échantillons prélevés correspond à la couche de terre arable généralement comprise entre 0 et 20 cm. La nature de ces sols varie depuis les sols très sableux du plateau landais jusqu'aux limons fins ou très fins des régions de Chalosse et du proche Béarn, sols dont la vocation est tournée depuis des décennies vers la culture du Maïs. Un lot de quelques terres argileuses a pour origine la région des Charentes , ce sont des sols rendziniformes développés sur calcaire.

Le calcul des disponibilités du zinc sera effectué suivant le même schéma que celui donné en exemple au § 3.4, mais en mettant directement en valeur le rapport R_r/R_e (R_r étant donné en radioactivité pour 1 jour de désorption).

Dans le tableau XVIII sont données les valeurs numériques essentielles servant au calcul de D , pour faciliter l'analyse des résultats les sols couplés, de même nature texturale, sont classés séparément.

On se réfèrera au tableau XV pour les résultats déjà obtenus.

figure n° I3

Classification texturale des sols étudiés

(d'après le triangle des textures GEPPA I966)

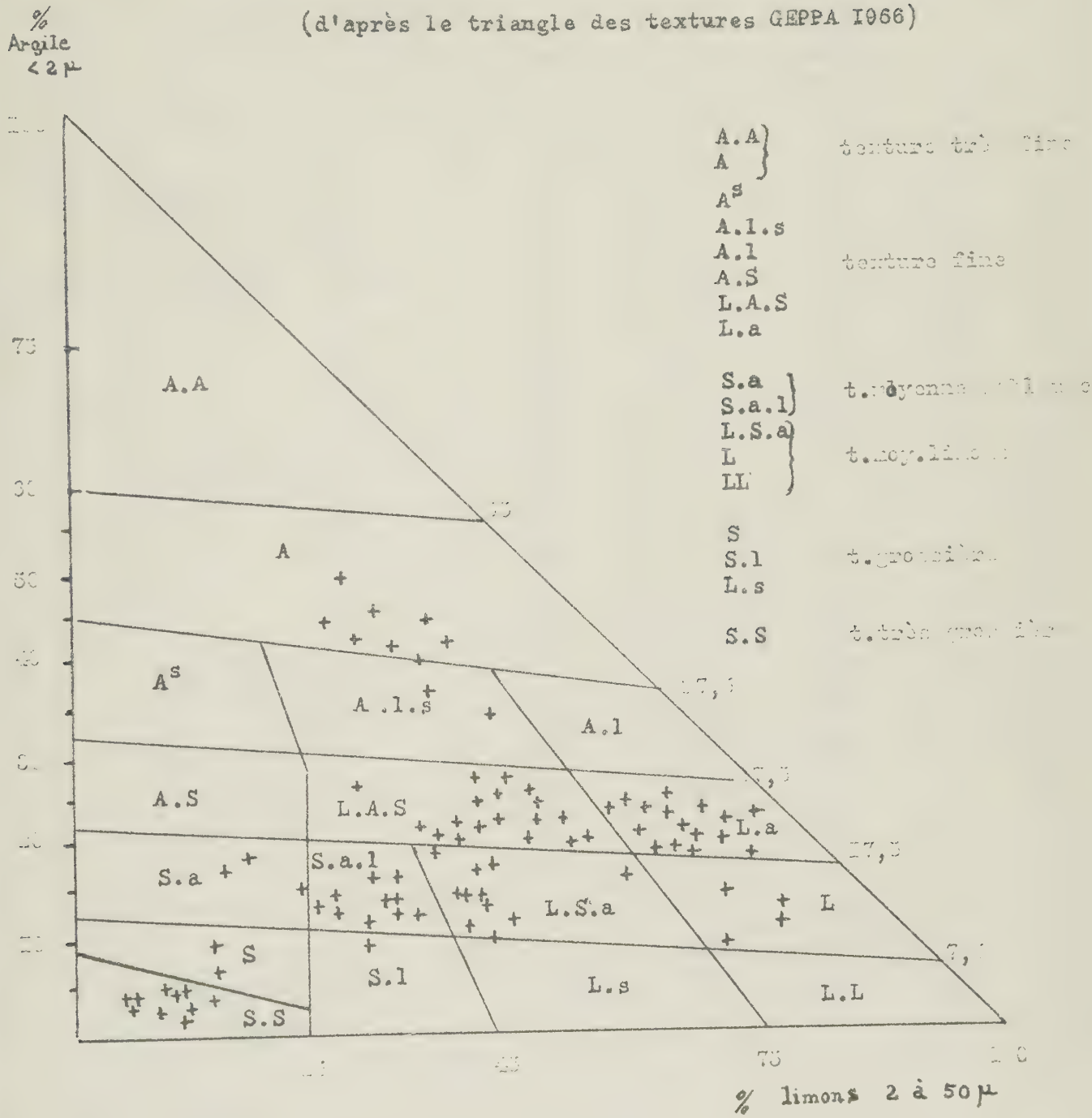


Tableau XVIII

RESULTATS DE CALCUL. CLASSEMENT PAR COUPLES DE SOLS.

N°	Origine	Symptômes ou non de carence (1)	$\frac{P_r}{P_e} 10^3$	(C) ppm Zn	(D) µg Zn/kg de terre/jour	pH
8	Betbézer	NC	3.6	0.195	0.70	6.2
9	"	C	5.4	0.035	0.19	7.6
10	Coudures	C	4.0	0.18	0.72	6.5
11	"	NC	3.5	0.37	1.30	6.2
12	Hagetmau	C léger	2.2	0.030	0.06	5.8
13	"	C	5.7	0.015	0.08	7.1
14	"	NC	2.7	0.37	1.0	5.9
15	"	C	5.0	0.045	0.22	7.3
16	Labastide	NC	3.2	0.45	1.44	6.1
17	d'Armagnac	C	5.4	0.14	0.76	6.65
18	Lème	C	9.7	0.01	0.10	6.55
19	"	NC	9.8	0.08	0.78	6.8
20	"	C	6.2	0.04	0.25	7.05
21	"	NC	1.2	0.185	0.22	5.65
22	Malaussanne	C	5.1	0.11	0.56	6.75
23	"	NC	2.8	0.31	0.88	6.15
24	Saint Cricq	C	4.3	0.19	0.82	6.45
25	Chalosse	NC	4.1	0.325	1.33	6.3
26	SAint Palais	NC	2.3	0.18	0.41	5.8
27	"	C	5.6	0.06	0.34	7.2
28	Samadet	C	5.2	0.015	0.08	7.0
29	"	NC	4.3	0.465	2.0	6.0
135	Labastide	NC	5.0	0.73	3.65	7.8
136	d'Armagnac	C	3.6	0.16	0.58	7.3

(1) : C = signes de carence ;

NC = absence de signes de carence.

Tableau XVIII (suite)

CLASSEMENT PAR DIFFERENCE DE TEXTURE

N°	Origine	Symptômes ou non de carence (1)	$\frac{Zn}{Fe} r.10^3$	(C) ppm Zn	(D) µg Zn/kg de terre/jour	pH
sols sableux à très sableux (S ; S.S)						
65	Doazit	C	7.5	0.04	0.30	7.4
73	Meilhan	NC	7.2	0.54	3.92	5.35
86	Solférino	NC	3.3	0.67	2.21	5.2
87	Souprosse	NC	10.4	0.195	2.03	6.3
88	"	NC	11.8	0.15	1.77	5.85
89	"	NC	10.6	0.54	5.75	5.15
90	Tartas	NC	6.5	0.175	1.15	5.85
sols sablo-argileux à sablo-limoneux (S.a ; Sa.1 ; S.1)						
8 - 9	Betbézer	voir couples				
16-17	Labast.d'A.	voir couples				
66	Doazit	NC	18.9	2.05	38.7	4.4
78	Mugron	C	6.9	0.06	0.41	6.5
81	Saint Sever	NC	6.3	0.29	1.82	6.45
84	Serreslous	C	4.7	0.09	0.42	7.7
85	"	C	3.0	0.05	0.15	7.85
92	Saint Loubert	NC	9.8	0.94	9.2	6.2
93	Saint Sever	NC	6.9	0.18	1.25	6.15
135 136	Labastide	voir couples				
sols limono-argilo-sableux (L.A.S)						
1	Saint Cricq	C	10.2	0.02	0.20	7.1
10-11	Coudures	voir couples				
12-13	Hagetmau	Voir couples				
22-23	Malaussanne	"				
24-25	Saint Cricq	"				
26-27	Saint Palais	"				
62	Castaignos	C léger	4.6	0.135	0.62	6.15
68	Eyres M.	C	8.0	0.175	1.40	6.45
71	Mascaras	C	6.6	0.11	0.73	6.45
72	Maylis	C	5.8	0.06	0.35	6.8
80	Saint Cricq	C	1.5	0.075	0.11	8.0
82	Salies-Béarn	NC	2.6	0.29	0.77	6.0
104	Isle de Noé	C	8.9	0.04	0.35	7.05

Tableau XVIII (suite)

N°	Origine	Symptômes ou non de carence	$\frac{R_r}{R_e} \cdot 10^3$	(C) ppm Zn	(D) µg Zn/kg de terre/jour	pH	CO_3Ca %
		sols limono-sablo-argileux (L.S.a.)					
61	Brassempouy	NC	23.0	3.10	71.4	5.0	
63	Caupennes	C	12.2	0.16	1.95	6.55	
67	Daazit	C	11.4	0.01	0.11	6.9	
70	Larbey	C	5.9	0.18	1.06	6.35	
79	Orthez	NC	5.3	0.17	0.90	6.1	
83	Serreslous	NC	8.4	0.195	1.64	5.05	
103	Isle de Noé	C	5.8	0.08	0.46	6.45	
		sols limono-argileux et limoneux (L.a ; L.)					
5	Aubagnan	C	0.7	0.040	0.028	7.6	
14-15	Hagetmau	voir couples					
18-19	Lème	"					
20-21	Lème	"					
28-29	Samadet	"					
60	Bats Tursan	C	3.0	0.03	0.09	7.5	
64	Clermont	NC	2.0	0.19	0.38	6.1	
69	Labastide Ch.	C	18.7	0.010	0.19	6.7	
74	Montardon	C	2.2	0.025	0.06	6.3	
76	Morganx	NC	6.5	0.59	3.83	4.65	
77	Morlanne	C	10.1	0	0	6.4	
91	Urgons	C	3.3	0.155	0.51	5.2	
		sols argilo-calcaires (A ; A.l.s)					
100	Neuillac	NC	1.3	0.365	0.45	7.95	25.2
137	Yviers	C	6.8	0.035	0.24	8.1	62.5
138	"	NC	1.9	0.28	0.52	8.05	39.0
139	Saint Félix	C	5.4	0.02	0.11	7.85	4.6
140	(Saint Lau-	NC	1.3	0.32	0.41	8.0	34.2
141	(rent C.	C	3.6	0.01	0.04	8.1	50.0
142	Montboyer	C	6.5	0.03	0.19	7.95	23.6
143	Châtignac	NC	2.8	0.25	0.70	8.05	51.2

532.1 - Analyse globale des résultats. Appréciation des conditions de l'alimentation en zinc du maïs par l'étude du sol. Diagnostic des déficiences en zinc.

Il apparaît rapidement que les valeurs du zinc désorbé (D) et de la concentration en zinc (C) varient dans le même sens en fonction des conditions de l'alimentation en zinc au champ. On analysera successivement les variations de (D) et de (C), puis les relations entre D et C.

1) Relations entre les quantités de zinc disponibles (D) et l'apparition ou non de symptômes de carence.

Sur la figure 14, les quantités de zinc désorbé pour chacun des sols sont classées par ordre croissant en séparant d'une part les sols dont les cultures de maïs présentent des symptômes de carence en zinc, d'autre part ceux dont les cultures ont un développement normal. Deux catégories de valeurs de D se distinguent en relation avec les observations au champ, permettant s'établir les conclusions statistiques suivantes à partir du seuil D = 0,55, donnant le plus grand nombre de résultats favorables.

- Sols avec cultures carencées : avec $D < 0,55$, la relation est satisfaite avec une probabilité de 82,5 % ;
- sols avec cultures d'apparence normale : avec $D \geq 0,55$, la relation est satisfaite dans 83,5 % des cas.

Pour l'ensemble des sols étudiés, 87 cas sur 105 soit 83 % s'accordent avec cette valeur (D) du zinc disponible.

2) Relations avec les taux de zinc (C) extraits par l'acétate d'ammonium (N) au pH du sol.

Les valeurs calculées sont reportées sur la figure 15, suivant le même principe de classement que celui adopté pour D. Les valeurs de (C) se distribuent de part et d'autre d'un seuil critique de carence fixé à C = 0,16 mg de zinc par kg de terre. Les rapports statistiques sont respectivement :

- sols avec cultures carencées , relations satisfaites dans 88 % des cas si C < 0,16 ppm ;
- sols avec cultures non carencées, 87 % de cas favorables si C > 0,16 ppm.

Résultats d'ensemble : 88 % de cas favorables.

figure n° I4

Relation entre la quantité de zinc disponible et l'alimentation en zinc du maïs, d'après les symptômes de carence observés au champ.

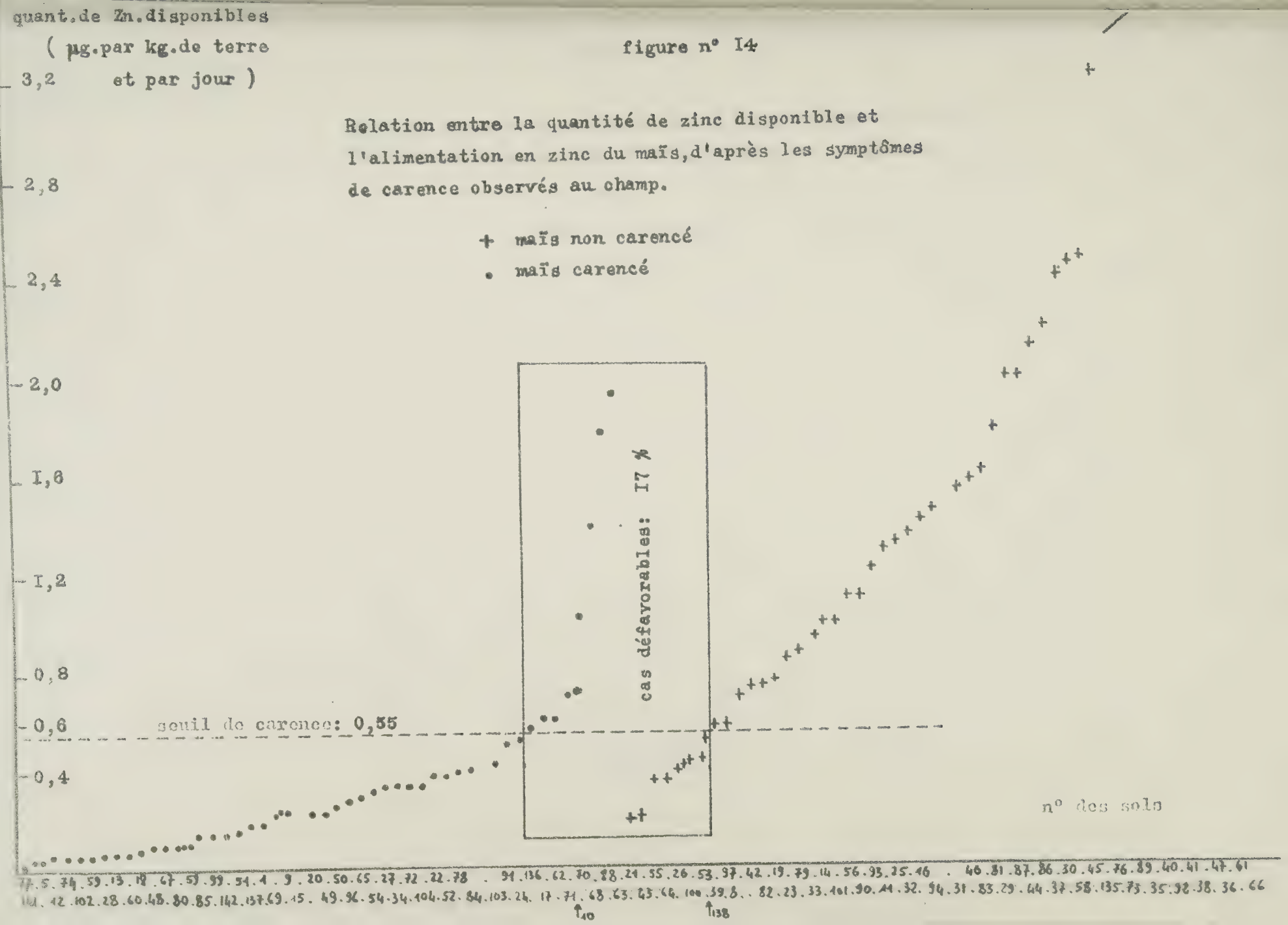
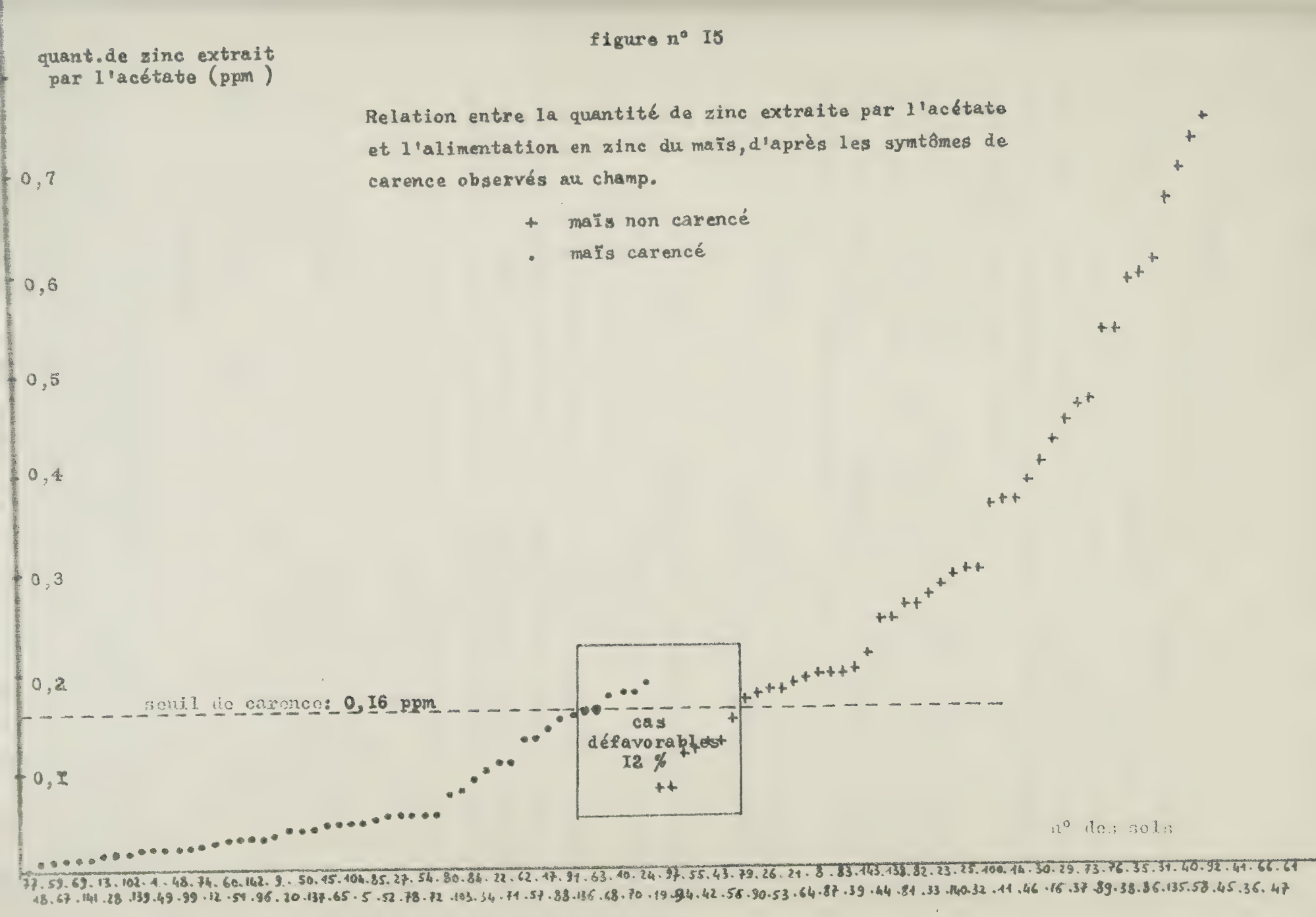


figure n° I5


quant.de zinc extrait par l'acétate (ppm)
Relation entre la quantité de zinc extraite par l'acétate et l'alimentation en zinc du maïs, d'après les symtômes de carence observés au champ.
+ maïs non carencé
. maïs carencé
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,I
seuil de carence: 0,I6 ppm
cas défavorables I2 %
n° des sols
37.59.69.13.102.4.48.74.60.142.9.50.45.104.85.27.54.80.84.22.62.47.91.63.40.24.97.55.43.79.26.21.8.83.143.138.82.23.25.100.44.30.29.73.76.35.31.40.92.41.66.64
48.67.141.28.139.49.99.12.59.96.20.137.65.5.52.78.72.103.34.71.57.88.136.68.70.19.94.42.58.90.53.64.87.39.44.84.33.140.32.11.46.16.37.89.38.86.135.58.45.36.47

3) Relations entre (D) et (C).

La figure 16 donne la répartition de l'ensemble des échantillons de sols en fonction de D et de C, en distinguant les sols déficients ou non.

On notera que la valeur du rapport $\frac{D}{C} = R_r / R_e.10^3$ a été donnée pour chaque sol dans le tableau XVIII. Un essai d'analyse de la dispersion des résultats a été tenté sans résultats positifs. Cependant, certaines observations méritent d'être signalées.

Les résultats par couples de sols donnés au tableau XVIII correspondent à des échantillons de sols provenant d'un même champ où on a observé côte-à-côte des parcelles de maïs normales et des parcelles carencées en zinc; dans chaque couple, les sols se distinguent par des pH différents, l'alcalinisation étant ici le facteur déterminant de la carence (38).

En comparant par couple les variations du pH et les variations du rapport R_r / R_e, on constate que, pour tous les cas examinés, l'accroissement du rapport va dans le sens de l'accroissement des pH.

Les variations du pH paraissent ainsi conditionner pour une large part l'évolution du rapport R_r / R_e. Cela signifie que si le pH augmente, R_r / R_e augmente, donc que R_r augmente ou que R_e diminue.

Il est improbable que, dans ce cas, R_r qui représente la quantité de Zn-65 désorbée par l'échangeur de résines augmente avec des pH alcalins ; il faut alors admettre que c'est R_e qui diminue. Ceci peut s'expliquer par l'insolubilisation d'une fraction du Zn déplacé par l'acétate d'ammonium.

Les facteurs de variations de R_r / R_e sont sans doute aussi sous la dépendance de la nature et du taux des colloïdes minéraux ou organiques.

L'intervention de ces divers facteurs sur la dynamique du zinc n'a pas été systématiquement étudiée. On peut penser qu'ils sont intégrés dans les valeurs du rapport $R_r / R_e = \frac{D}{C}$, et que c'est le paramètre R_r qui règle dans ce cas leurs variations. Des études plus théoriques mériteraient d'être orientées dans ce sens.

Conclusion -

Des résultats d'ensemble obtenus à partir des quantités de zinc désorbé (D) et de la concentration en zinc (C), il apparaît que la formulation d'un diagnostic sur les conditions de l'alimentation en zinc du maïs peut se

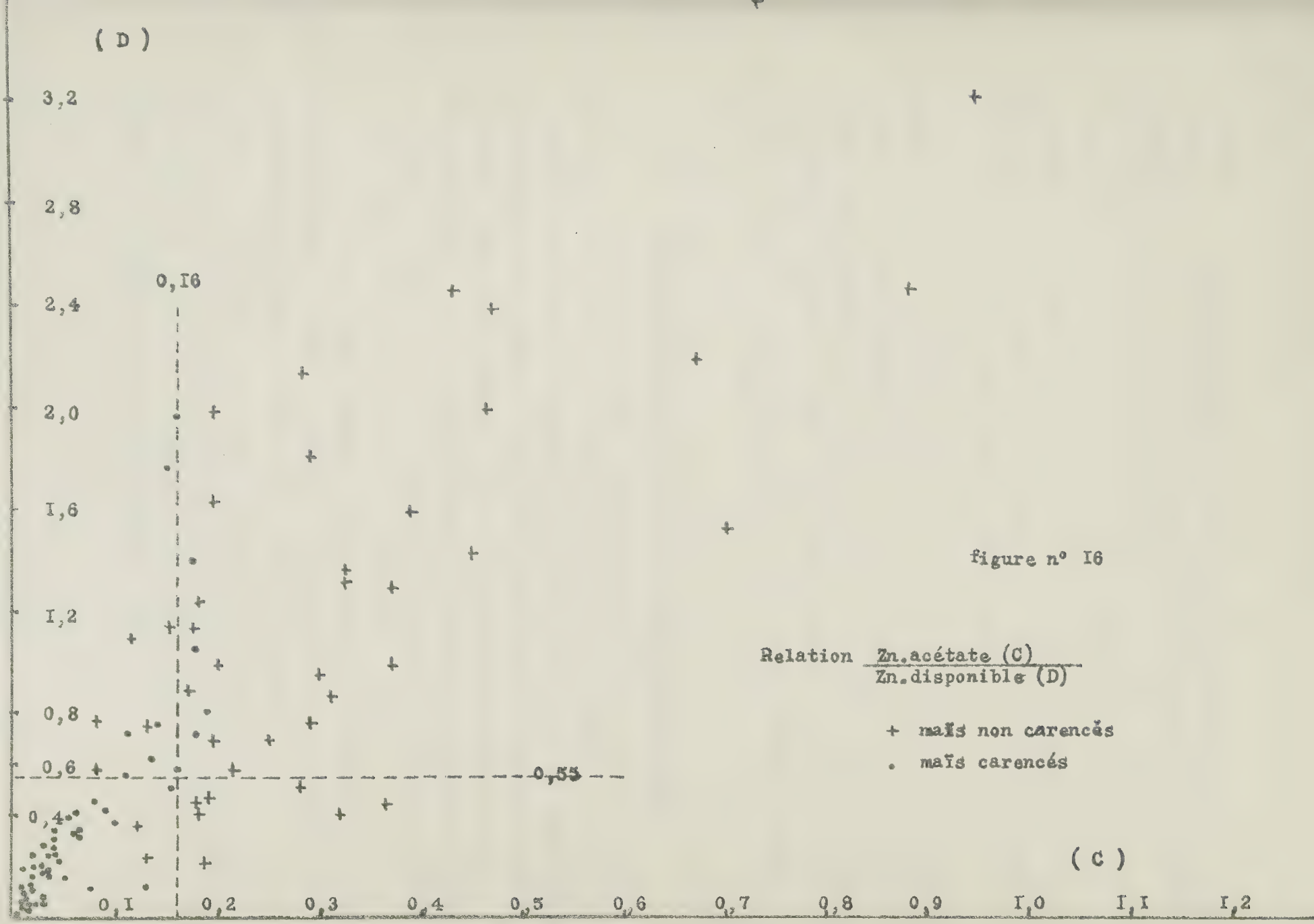


figure n° I6

Relation $\frac{\text{Zn.acétate (C)}}{\text{Zn.disponible (D)}}$

\+ maïs non carencés

. maïs carencés

confirmer pour 83 % des cas avec un seuil pour D de 0,55µg de zinc par kg de terre et par jour, ou pour 88 % des cas avec un seuil pour le taux de concentration en zinc du sol de 0,16 mg par kg de terre. Bien que ces rapports statistiques aient été établis avec un nombre important d'échantillons, il convient de faire valoir que le choix des critères pour la définition des conditions de l'alimentation en zinc du Maïs présente un certain caractère aléatoire, car les plantes peuvent présenter des états précarentiels sans que se manifestent des symptômes visibles de carence.

La signification des valeurs de D et C établies à partir de la série de sols étudiés dans la quatrième partie est à cet égard plus rigoureuse, car la correspondance a été faite en fonction des quantités de zinc effectivement absorbées par le Maïs ; dans ce cas, si les seuils critiques fixés pour D et C sont du même ordre - respectivement 0,55 et 0,13 - les corrélations sont meilleures que celles établies dans l'analyse générale, à savoir 96,5 % et 93 % respectivement, contre 83 % et 88 %.

532.2 - Valeur comparative des quantités de zinc exportées au champ par une culture et des quantités disponibles (D).

La fraction globale du zinc disponible à un moment donné dans un certain volume de sol est la résultante de fractions élémentaires dont le siège se situe à tous les niveaux du sol explorés par le système radiculaire; pour chacun de ces niveaux, la mobilité du zinc dépend de nombreux facteurs : humidité, température, texture, structure et composition chimique du sol. S'il est difficile de connaître exactement le volume du sol exploré par les racines, le problème qui vise à connaître les quantités de zinc disponibles dans ce même volume est autrement plus complexe.

On peut essayer néanmoins de comparer les quantités de zinc fournies en moyenne par unité de volume de sol agricole avec les quantités correspondantes utilisées par une récolte de Maïs au champ.

Par exemple, pour une valeur (D) égale à 0,55 µg de zinc libéré par kg de terre et par jour, qui correspond au seuil de carence pour le Maïs, on calcule que la quantité de zinc disponible par hectare et par jour est égale à 1,65 grammes (1 ha = 3 000 tonnes de terre).

Le cycle d'activité végétative du Maïs couvrant en moyenne 4 mois, soit 120 jours, c'est 198 g de zinc qui sont théoriquement disponibles.

Cette quantité est en accord avec celle qui est effectivement exportée par un hectare de culture de Maïs et qui est généralement inférieure à 300 g de zinc dans le cas de carence. La valeur du zinc désorbé en un temps donné représenterait donc qualitativement et quantitativement le zinc disponible alimentant la plante. Cette assertion conduirait à l'hypothèse que l'absorption du zinc par le Maïs dépendrait essentiellement de la diffusion de cet élément et de son mouvement dans le courant d'eau du sol, ce mouvement étant réglé par la transpiration du végétal.

Ce transport passif du zinc dans le végétal a été démontré par certains chercheurs dans des expériences au laboratoire réalisées à l'aide de zinc radioactif (22).

Selon ces auteurs, la fixation du zinc par les racines de l'orge en particulier constitue un processus qui repose, pour une large part, sur un échange d'ions, contrairement à la fixation de certains autres éléments, dont le transport actif nécessite un apport d'énergie métabolique.

Quant à l'importance de l'exploration radiculaire sur l'absorption du zinc, elle n'a pas été examinée ici, malgré l'intérêt qu'elle présente. Ce pourrait être l'explication d'une partie des variations constatées dans les relations entre les valeurs de (D) et la réponse du Maïs en culture au champ ou en vases de végétation ; on a vu que les résultats étaient les meilleurs dans ce dernier cas, probablement par suite d'une exploration plus homogène et plus complète du sol par les racines.

Sans vouloir minimiser l'importance du développement des racines sur l'absorption du zinc, il semble toutefois que ce soit la couche arable du sol, la plus riche parce que la seule fertilisée, la mieux explorée par les racines, qui fournisse la quasi-totalité du zinc disponible ; la correspondance relativement étroite entre les quantités de zinc disponibles calculées par ha et les quantités effectivement absorbées par 1 ha de culture pourrait venir en confirmation de cette hypothèse.

Dans le cadre de cette dernière relation se pose le problème de l'intensité ou du rythme des exportations en zinc au cours du cycle végétatif.

Quelques essais au champ ont été réalisés pour mettre en relief d'une part l'importance du facteur génétique dans l'alimentation en zinc du Maïs, d'autre part les différentes phases de l'absorption au cours du développement du Maïs.

Absorption du zinc et relation avec les caractères génétiques du Maïs.

Le tableau II démontre les difficultés d'une interprétation agronomique de l'analyse du zinc du sol en raison des besoins très différents propres à beaucoup d'espèces végétales. Chez une espèce donnée comme le Maïs (Zea mays L.), plante réputée particulièrement sensible à la carence en zinc, on sait que plusieurs variétés ont une susceptibilité différente vis-à-vis de la carence. A la suite d'essais culturaux, on a proposé un classement de sensibilité à la carence pour 12 variétés de Maïs (essai mis en place par l'Association générale des Producteurs de Maïs).

Dans deux situations carentielles différentes mais voisines, les quantités de zinc exportées par plante après 30 jours de culture ont été mesurées, en même temps qu'étaient relevées les observations concernant les symptômes de carence et leur intensité (tableau XIX).

Remarques -

L' hétérogénéité du sol paraît être la cause de la grande variation constatée dans le classement variétal pour les deux essais ; il faut y voir le rôle essentiel joué par le pH, variable sur les 3 dimensions, en surface (sol anciennement acide et fortement chaulé), en profondeur (sol nettement acide : pH 5,8). Néanmoins, s'il n'est pas possible d'établir ici un classement définitif de ces différentes variétés de Maïs, certaines se distinguent pour leur sensibilité particulière à la carence ou leurs facultés très diverses d'absorber le zinc. Ainsi INRA 400, très sensible, absorbe dans le même temps environ deux fois moins de zinc que Iowa 4417, qui ne manifeste pas de symptômes.

Peuvent être classées comme sensibles les variétés :
INRA 260 - FG 4384 - INRA 400 et, sans doute : PIONEER 3648 et INRA 540.

Comme moins sensibles :
DEKALB 12 - IOWA 4417 - FUNK'S G 17 A.

Tableau XIX

SENSIBILITE A LA CARENCE EN ZINC POUR 12 VARIETES DE MAÏS
(échelle de sensibilité croissante de 0 à 5 d'après les symptômes visuels).

	Echelle sensibilité	Quantité de zinc exportée en 33 j. (µg pour 10 pieds) partie aérienne	Variétés
champ n° 1 (pH 7,2) -			
sans symptômes visibles	0	453	DEKALB 12
	0	437	INRA 310
	0	382	CARGILL 555
	0	377	FUNK'S G 17 A
	0	274	IOWA 4417
	0	271	INRA 680
	0	231	INRA 540
avec symptômes	1	329	F G 4384
	2	233	INRA 260
	2	166	F G 4401
	1	159	PIONEER 3648
	3	134	INRA 400
champ n° 2 (pH 7,8) -			
sans symptômes visibles	0	283	IOWA 4417
	0	279	FUNK'S G 17 A
	0	276	F G 4401
	0	263	DEKALB 12
	0	240	PIONEER 3648
avec symptômes	2	276	INRA 260
	2	226	F G 4384
	1	224	INRA 310
	1	212	CARGILL 555
	1	209	INRA 540
	1	194	INRA 680
	1	185	INRA 400

Absorption du zinc au cours des différentes phases de son cycle végétatif (39).

- Matériel et méthode de travail.

On réalise deux essais culturaux dans deux types de sols de nature physico-chimique différente :

. en sol sableux, n° 86, (Solférino), de réaction acide, bien pourvu en zinc;

. en sol limonosableux, n° 10 (Coudures), de réaction peu acide, sur lequel le Maïs manifeste des symptômes légers de carence en zinc et où les rendements en grain sont réduits de 5 % environ.

Deux variétés de Maïs : IOWA 4417 et INRA 260, sont comparées dans les mêmes conditions dans chaque sol.

L'échantillonnage comprenant la totalité du végétal (tige + racine) a été fait sur une moyenne de cinq individus prélevés au hasard dans une même population. Les différents stades de végétation définis par HANWAY (53) ont servi de base pour le choix de l'époque de prélèvement des échantillons.

Stade	Jour	
0	0	émergence
1	14	Collet de la 4e feuille visible
2	28	" 8e "
3	42	" 12e "
4	56	" 16e ", quelques panicules visibles
5	66	75 % des plantes ont les soies visibles ; diffusion du pollen ;
6	78	12 jours après période 5 ; graines en formation ;
7	90	24 " " ; coloration de l'épi ;
8	102	36 " " ; 1er stade de la dent ;
9	114	48 " " ; plein stade de la dent;
10	126	60 " " ; maturité physiologique.

Après séchage à 70° du matériel végétal, broyage et pesée de la matière sèche, le dosage du zinc a été effectué d'après la technique décrite par ailleurs (37).

- Résultats.

Tableau XX

QUANTITES DE ZINC ABSORBEES PAR PIED DE MAÏS EN µg EN FONCTION DES STADES VEGETATIFS.

Stades	sol 86 (maïs non carencé)		sol 10 (maïs carencé)	
	IOWA 4417	INRA 260	IOWA 4417	INRA 260
2	92	33	88	89
3	1 108	534	646	417
4	2 455	2 049	2 397	1 392
5	4 434	2 820		
6			4 976	3 430
7	6 011	5 367	6 013	4 040
8 (100 j.)	6 580	5 420	6 640	4 350
9	6 460	5 400	6 600	4 310

La représentation graphique de ces résultats est donnée par la figure 17.

- Discussion.

Il ressort que la variété INRA 260 absorbe moins de zinc que la variété IOWA 4417 dans les deux situations et que, pour une variété donnée, les quantités absorbées sont toujours légèrement inférieures dans le sol déficient.

En règle générale, l'absorption du zinc par le Maïs est une fonction sensiblement linéaire du temps couvrant la quasi-totalité du cycle végétatif.

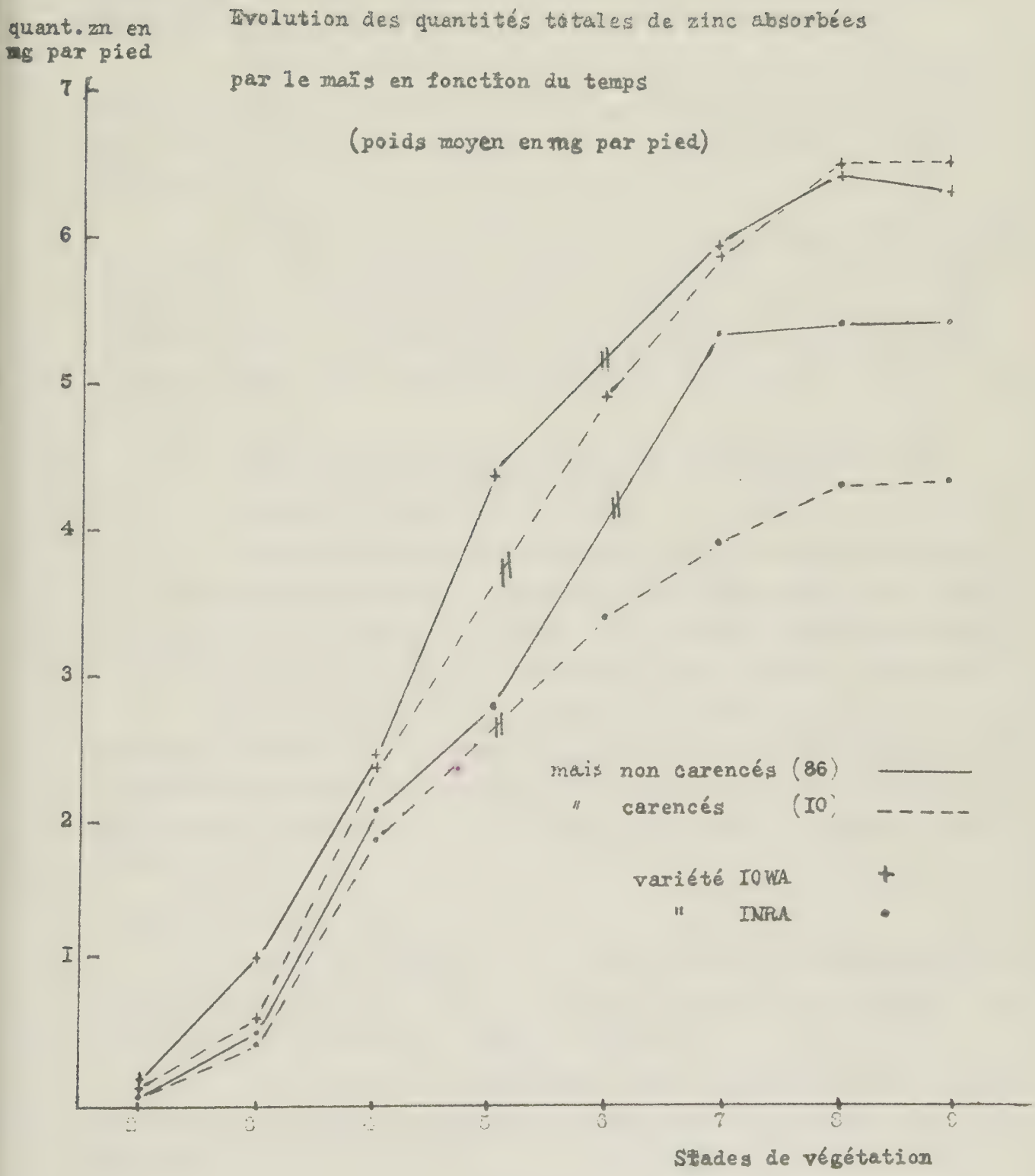
Il paraît alors légitime, comme cela a été fait en début de ce chapitre, de vouloir comparer les quantités de zinc absorbées par une culture avec les quantités de zinc susceptibles d'être théoriquement disponibles au cours de la même période.

Les exemples données au tableau XX permettent d'évaluer à 330 g la quantité de zinc exportée dans les meilleures conditions par 50 000 pieds de maïs pour 1 ha après 120 jours de culture environ, et à 215 g le zinc exporté dans le cas de sol déficient.

figure n° I7

Evolution des quantités totales de zinc absorbées par le maïs en fonction du temps

(poids moyen en mg par pied)



Les quantités disponibles calculées d'après la valeur D sont respectivement, après 120 jours, de 790 g pour le sol n° 86 (D = 2,21) et 250 g pour le sol carencé n° 10 (D = 0,72).

Dans le premier cas, la fourniture est largement excédentaire ; dans le deuxième cas, le plante ne peut absorber que ce que lui fournit le sol ; on a vu qu'au seuil de carence D = 0,55 cette quantité n'excède pas 200 g par ha.

Ainsi une réponse directe et quantitative, quoique encore assez peu précise, semble pouvoir être apportée par l'analyse dynamique du zinc dans le sol aux problèmes posés par les conditions de la fourniture aux plantes. Ce peut être un instrument utile pour mesurer l'intervention de certains facteurs sur la disponibilité du zinc dans le sol.

532.3 - Etude expérimentale des variations de quelques caractères du milieu susceptibles de modifier la disponibilité en zinc du sol.

Certains facteurs sont connus qui, par leur variation, mettent plus particulièrement en jeu la disponibilité en zinc du sol. Dans le chapitre II.4 ont été résumées les principales causes qui peuvent intervenir ; nous retiendrons le rôle du pH, du phosphore et de la matière organique.

On se propose dans ce paragraphe d'étudier successivement ces différents facteurs à partir d'essais expérimentaux et d'en mesurer les interactions simultanément au niveau de l'absorption du zinc par le Maïs et sur la valeur correspondante de la quantité disponible D calculée à partir du sol.

1) Essai de chaulage (Saint-Sever).

Protocole d'essai. Sur cet essai poursuivi sur plusieurs années au champ, on a fait varier le pH du sol par des amendements calciques : carbonate de chaux d'une part et marnes d'autre part.

Initialement, ce sol, de texture sablo-limoneuse n° 93, a un pH voisin de 6,1 et un taux de zinc extractible faible : 1,2 ppm extrait par HCl 0,2 M.

Traitements. Les apports réalisés en une fois comportent :

	CaO (kg/ha)	quantités d'amendement en kg/ha	
Témoin . . .	0	0	
chaux 1 . . .	950	1 900	calcaire broyé dosant
chaux 3 . . .	3 750	7 500	50 % CaO
marne 1 . . .	3 750	12 500	marne dosant 30 % CaO
marne 3 . . .	15 000	50 000	et 3 % MgO

L'essai est réalisé suivant la méthode des blocs avec 4 répétitions ; densité : 50 000 pieds de maïs à l'ha. L'ensemble du dispositif reçoit chaque année une fumure classique et équilibrée en N-P-K. Après trois années de culture successive, les maïs des traitements chaux 3 et marne 3 présentent de légers symptômes de carence zincique dans les premiers stades de végétation.

Les exportations du zinc par la matière végétale sont mesurées en cours d'année :

- dans le dispositif au champ, en fin de végétation ;
- dans un essai en vases de culture, après 30 jours de végétation, sur la terre prélevée entre 0 et 20 cm ; ce dernier essai a été réalisé pour éviter de déséquilibrer le dispositif au champ par des prélèvements trop nombreux d'échantillons végétaux.

Les cultures en vases reçoivent une fumure complémentaire complète exempte de zinc suivant le même principe que celui appliqué dans l'essai décrit au chapitre 4.1.

La mesure du zinc désorbé est effectuée sur la terre correspondant à chaque traitement ; dans l'essai au champ, le prélèvement de la terre a été effectué avant culture dans la couche comprise entre 0 et 20 cm.

Résultats.

Tableau XXI

TABLEAU GENERAL DES RESULTATS

pH du sol :	Témoin 6.15	chaux 1 6.40	chaux 3 7.0	marne 1 6.55	marne 3 7.45
Essai en vases :					
- Quant. de Zn en µg export. par le maïs pour 3 kg de terre et 30 jours de culture	330	385	202 *	310	177*
- Quant. de Zn exportéecalculée en g/ha (3 000 tonnes de terre) en 120 jours de culture	1 320	1 520	790	1 220	700
Essai au champ :					
- Quant. de Zn en µg export. par pied	moyenne = 6,6 µg pas de différence significative				
= Quant. de Zn en g exportés par ha (50 000 pieds)	moyenne = 330 g				
$R_r / R_e \, 10^3$	6.9	9.5	9.3	7.3	8.0
(C)	0.18	0.115	0.03	0.08	0.02
(D)	1.25	1.10	0.28	0.59	0.16
Valeur rapportée à 1 ha et 120 j. en grammes de Zn	450	400	100	210	58

* : différence significative / témoin.

Conclusions. Ces résultats appellent un certain nombre de remarques. Le Maïs absorbe beaucoup plus de zinc en vases de culture qu'au champ, 2 à 3 fois plus pour un même volume de terre, en supposant - comme on l'a vu - que l'absorption du zinc soit une fonction du temps sensiblement linéaire. Ce fait est connu et s'applique à la plupart des éléments chimiques qui sont absorbés plus intensément sous l'effet d'un système radiculaire plus dense (effet de contact entre racines et particules du sol) ; les résultats obtenus par cet essai sont en accord avec ceux de l'essai 4.1, pour lequel on a pu établir un seuil de carence avec des quantités de zinc exportées par pot voisines de 140 µg de zinc. On notera que le zinc est facteur limitant

dans les traitements "chaux 3" et "marne 3", les différences entre les quantités de matière sèche produites par rapport au témoin étant statistiquement significatives.

Une meilleure correspondance apparaît entre les quantités de zinc exportées par la culture de maïs au champ et les quantités de zinc disponibles calculées à partir de la valeur D : 330 grammes par ha contre 450 g pour le témoin. Les résultats sont en accord avec la valeur D = 0,55 fixée comme seuil critique de carence, les sols des deux traitements "chaux 3" et "marne 3" ayant une valeur inférieure.

Dans cet essai, par contre, seul le témoin voit le taux de zinc (C) extrait par l'acétate d'ammonium dépasser le seuil de carence fixé à 0,16 ppm.

Un autre aspect présenté par cet essai au champ est le manque de réponse du maïs aux forts amendements calciques susceptibles de provoquer une diminution marquée de l'absorption de zinc. L'explication peut en être donnée en considérant le pH de la couche de terre explorée à un moment donné par le système radiculaire, tout en reprenant les conclusions du § 4.2. Pendant les 30 premiers jours de culture, le maïs explore presque uniquement l'horizon superficiel du sol compris entre 0 et 20 cm, qui a reçu amendements et fumures. Il se comportera sensiblement comme le maïs en pots de culture pendant le même temps, en réagissant en fonction du pH du sol. Ceci explique pourquoi des symptômes légers de carence en zinc ont été diagnostiqués au champ pendant cette période sur les traitements "chaux 3" et "marne 3". Le système radiculaire prenant ensuite rapidement de l'importance explore des couches plus profondes, sans doute moins riches en zinc mais plus acides, où le zinc est particulièrement mobile. C'est ce qu'on observe dans cet exemple où les couches sous-jacentes ont un pH compris entre 5,5 et 5,8, nettement plus acide que le sol témoin. C'est ce qui explique également le caractère fugace de certaines carences/ rencontrées en début de végétation.

Dans ce cas, le zinc mobile mesuré sur le sol superficiel ne peut être représentatif des quantités de zinc qui diffusent différemment à partir d'un horizon sous-jacent plus acide.

Il semble qu'on touche là à l'important problème de l'échantillonnage du sol. Il apparaît qu'un diagnostic plus précis des conditions de la fourniture du zinc par le sol puisse être établi en prenant en considération l'évolution du pH le long du profil d'un sol.

2) Essai d'apport de phosphore au sol.

Les interactions phosphore-zinc dans le sol ont fait l'objet de très nombreuses études, qui ont montré que certaines formes de composés phosphatés, comme les orthophosphates, pouvaient bloquer partiellement le zinc disponible, au niveau même du sol sous forme de phosphates de zinc insolubles, ou au niveau des racines. Par contre, certains composés phosphatés à chaînes condensées (polyphosphates) sont capables de complexer le zinc du sol et de le rendre ainsi plus facilement disponible pour les plantes (100).

L'objet de cet essai est d'appliquer la méthode d'analyse préconisée à des sols préalablement enrichis en phosphore sous ces deux formes. Le test du maïs en vase de culture n'a pas été fait au cours de ce travail.

Matériel et méthode - La terre n° 96 de l'essai précédent (traitement chaux 1) ayant reçu depuis 3 ans un apport de 1 900 kg/ha de calcaire broyé a été choisie pour cette expérience.

Traitements - { témoin sans phosphore ;
polyphosphates (engrais liquide ONIA : 14.48.0) ;
orthophosphates (phosphates monoammoniques).

Une dose unique de 5 mg de P_2O_5 pour 20 grammes de terre, équivalent sensiblement à 750 kg/ha, a été apportée pour chaque traitement phosphore.

Ces engrais phosphatés sont placés dans des flacons de polyéthylène et mélangés à la terre. On laisse en contact pendant 25 jours à 20° en solution aqueuse, en maintenant l'humidité à un niveau voisin de la capacité de rétention.

Chaque traitement est répété 3 fois ; il est prévu 2 séries : l'une servant à la dilution du Zn-65, l'autre utilisée pour le dosage du zinc dans l'extrait acétate, suivant les techniques proposées.

Résultats et discussion -

Tableau XXII

FOURNITURE DE ZINC PAR LE SOL
EN FONCTION DE LA NATURE DES ENGRAIS PHOSPHATES. (moyenne de 3 répétitions).

Traitements	$R_r / R_e \ 10^3$	(C) ppm Zn	(D) µg/kg/j	pH du sol fin d'expérience
Témoin	8.6	0.13	1.12	6.4
Polyphosphates	6.7	0.51	3.42	5.7
Orthophosphates	6.2	0.27	1.67	5.9

Sous l'action des engrais phosphatés, il s'est produit une acidification notable du milieu comparativement au témoin ; dans ces conditions, seuls sont comparables les comportements des deux formes d'engrais phosphatés pour lesquels les terres conservent un pH identique. Les disponibilités du zinc sont beaucoup plus élevées en milieu polyphosphates qu'en milieu orthophosphates ; ces résultats sont en relation avec les faits d'observation établis sur des essais culturaux (100) et confirment la valeur du test.

3) Incidences des apports au sol de certaines formes de matières organiques sur la disponibilité du zinc.

L'action des matières organiques vis-à-vis du zinc dans le sol se traduit généralement par la formation de complexes organozinciques dont le comportement peut être très différent en fonction de la nature et de l'origine des substances organiques et de la réaction du sol. Certains de ces composés, par exemple les extraits de fumier, sont connus pour réduire fortement l'absorption du zinc par les plantes, en le complexant sous des formes plus ou moins insolubles , d'autres ont la faculté de maintenir le zinc dans la solution du sol sous forme de complexes particulièrement mobiles, c'est le cas des extraits de luzerne.

Il n'entrerait pas dans le cadre de ce paragraphe de présenter les très nombreuses études consacrées à la chimie des complexes organozinciques ; quelques résultats d'expériences culturales seront seulement exposés, intéressant l'action de substances organiques vis-à-vis du zinc par les relations intervenant entre la dynamique des échanges de zinc dans le sol et l'intensité de l'absorption par le Maïs.

Protocole expérimental - La terre n° 96 de l'essai précédent est utilisée à nouveau ; elle reçoit les traitements suivants :

- témoin,
- extrait aqueux de foin de luzerne,
- extrait aqueux de fumier.

Ces extraits sont préparés en laissant macérer, pendant une semaine, à 30°, 100 g de foin de luzerne ou 400 g de fumier frais dans 1 litre d'eau. Après filtration, l'équivalent liquide de 3 g de foin de luzerne ou de 15 g de fumier est mélangé à 1 kg de terre. Le calcul de ces apports a été fait sur une base de 10 t/ha de matière sèche de luzerne ou de fumier incorporées au sol.

La terre, ainsi préparée et enrichie avec une fumure minérale complète sans zinc, est déposée dans une série de vases de végétation, contenant 3 kg et maintenus à capacité de rétention pendant une semaine. Une culture de maïs est faite sur la moitié des pots à raison de 4 pieds par pot ; l'autre moitié est conservée sans culture mais reçoit les mêmes doses d'arrosage.

Après 20 jours, on procède sur la terre des vases non cultivés à une dilution isotopique de Zn-65 dans les conditions habituelles et on mesure les valeurs C et D.

Après 40 jours de culture , le maïs de la deuxième série de vases est récolté, séché et pesé ; le zinc est dosé dans la matière végétale par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Résultats -

Tableau XXIII

FOURNITURE DE ZINC PAR LE SOL EN FONCTION DE L'APPORT ET DE LA NATURE DES MATIERES ORGANIQUES. (moyenne de 3 répétitions).

Traitement	g mat.sèche par pot	ppm Zn dans M.S.	Zn export. par pot (µg)	(C)	(D)	pH après culture
témoin	4.53	16.1	73.3	0.13	1.15	6.4
luzerne	4.79	16.3	78.2	0.19	5.0	6.6
fumier	3.98 xx	14.1	56.1	0.09	0.76	6.65

Niveau de signification des différences : xx . . . ppds 0,01 = 0,55 ; x . . . ppds 0,05 = 0,36

Conclusion - Le fumier a un effet dépressif nettement marqué sur la production et la concentration en zinc de la matière sèche, par comparaison avec le témoin et la luzerne (différence hautement significative). Par contre, bien que non significatif par rapport au témoin, le traitement luzerne favorise très sensiblement l'absorption du zinc par le Maïs et la production de matière sèche supplémentaire.

Parallèlement, les concentrations du sol en zinc extrait par l'acétate et les valeurs calculées du zinc disponible représentent bien l'intensité du processus de l'absorption propre à chaque culture ; toutefois, la valeur de (D) est accentuée pour la luzerne , pour le fumier, elle est encore supérieure au seuil de carence F = 0,55 ; les extraits acétate dans cet essai sont en concordance avec l'expérience culturale (seuil de carence pour C = 0,16).

5.5 - CONCLUSIONS A LA CINQUIEME PARTIE.

Cette étude a essayé de montrer que le principe de la dilution isotopique du Zn-65 peut être appliqué à la majorité des sols dans le but de suivre les mouvements du zinc lorsque le sol est soumis à des conditions expérimentales données. Il a été établi qu'un équilibre isotopique même partiel peut fournir, à partir de deux procédés distincts d'extraction, des rapports d'échanges comparables à ceux obtenus lorsque les isotopes diffusibles sont intimement mélangés.

Les applications pratiques qui en découlent ont conduit à proposer, à l'aide du calcul d'une fraction de zinc désorbé, une méthode générale d'appréciation des conditions de la fourniture en zinc des sols appliquée à la culture du Maïs.

Dans une gamme de sols du Sud-Ouest, de natures très variées et possédant des aptitudes très diverses à alimenter le Maïs en zinc, des relations étroites ont été établies entre la réponse du Maïs aux conditions de cette alimentation et l'expression dynamique (D) de la mise à disponibilité du zinc du sol. Avec une valeur D = 0,55 µg de zinc fourni en 1 jour par 1 kg de terre, représentant le seuil de déficience pour les sols, un coefficient de corrélation de 96,5 % a été établi avec des cultures de maïs en vases

réagissant ou non à des apports de zinc. Ce coefficient est de 83 % pour des cultures au champ dont le niveau d'alimentation en zinc est basé seulement sur l'observation éventuelle des symptômes foliaires de carence.

La détermination du taux de zinc du sol (C), établie nécessairement au cours de la mise en oeuvre de cette technique et qui exprime la quantité de zinc extraite par le réactif à l'acétate d'ammonium N amené au pH du sol, est un élémrnt intéressant de diagnostic.

Parallèlement aux corrélations obtenues avec la valeur du zinc désorbé (D), les corrélations établies avec (C) sont de 93 % en cultures en vases pour un seuil de 0,13 ppm de zinc, et 88 % en cultures de plein champ pour un seuil de 0,16 ppm.

Dans les écarts constatés entre ces diverses corrélations, il faut voir une part d'incertitude introduite par l'appréciation des conditions alimentaires du Maïs au champ - basées seulement sur des symptômes visibles, sans qu'aient pu être signalés les états de précarence.

Par ailleurs, les essais expérimentaux conduits dans le but d'étudier les incidences produites par certains facteurs modifiant la disponibilité du zinc du sol : pH, substances organiques, engrais phosphatés, ont permis de montrer que les variations provoquées sur la fourniture en zinc de la plante sont également répercutées au niveau de la désorption du zinc du sol.

Ces résultats tendent vers l'emploi plus général d'une technique d'analyse du zinc du sol, susceptible d'améliorations et débouchant sur des aspects plus théoriques. Elle constitue un outil nouveau dans les mains des agrochimistes pour une meilleure interprétation des données des problèmes posés par la fertilisation en zinc des sols.

6. Sixième Partie.

CONCLUSIONS GENERALES.

Les problèmes posés depuis quelques années par l'extension des troubles de carence en zinc sur les sols maïsicoles du Sud-Ouest atlantique, depuis les Pyrénées jusqu'aux Charentes, ont orienté les études vers la recherche de méthodes nouvelles d'analyse du sol dans le sens du dynamisme de la fourniture de cet élément aux plantes.

Les techniques nouvelles d'étude de la cinétique des échanges d'ions dans le sol, ont constitué la base de ce travail, qu'on a voulu limiter à l'application de quelques données fondamentales.

L'intérêt du zinc radioactif, grâce à la grande sensibilité de sa détection et à sa longue durée de vie, a motivé pour une large part l'emploi de la dilution isotopique dans l'approche expérimentale mise en oeuvre. C'est à l'image du processus de désorption ionique créé sous l'action du système radiculaire qui puise en continu dans la solution du sol, et à l'exemple de certaines techniques récentes utilisant la désorption des ions par des modèles de racines , qu'a été élaborée une méthode dynamique d'analyse du sol appliquée au zinc.

Le terme de cette démarche expérimentale a été la détermination d'une fraction du zinc mobile du sol exprimant la quantité de zinc susceptible d'être mise à la disposition de la plante en un temps donné et pour un poids donné de sol. L'application de ces résultats aux cultures de plein champ conduit à des valeurs numériques qui sont en accord avec les besoins en zinc des cultures ; cette méthode paraît ainsi répondre favorablement aux problèmes posés par le diagnostic des carences appliqué au Maïs. Dans 9 cas sur 10, pour les sols étudiés et dans les conditions de l'expérience, la mesure du zinc disponible (D) est en relation avec la réponse de la plante pour un seuil critique D = 0,55 µg de zinc par kg de terre et par jour.

Ce seuil, qui correspond sensiblement à 200 g de zinc fournis par 1 ha de terre (3 000 t/ha) pendant les 120 jours du cycle végétatif du Maïs, est quantitativement comparable au poids moyen de zinc absorbé par une culture de Maïs produisant 10 tonnes par ha de matière sèche au taux de 20 ppm de zinc.

Cette méthode est généralisable à la plupart des sols de culture et s'applique indifféremment, moyennant certaines conditions, aux sols acides comme aux sols calcaires et réagit aux principaux facteurs chimiques du sol modifiant la disponibilité du zinc, en particulier : le pH, la matière organique et les engrais phosphatés. Susceptible d'améliorations, elle peut constituer une base vers des études plus théoriques, bien qu'elle laisse sous silence certains processus importants dans les échanges ioniques, tels que les relations de contact entre racines et particules de sol.

Cependant, par son caractère délicat, elle s'applique difficilement à l'analyse de routine. Toutefois, elle met en relief l'intérêt de la détermination de la quantité de zinc extraite du sol par l'acétate d'ammonium N au pH du sol. Bien que cette dernière méthode reste apparentée aux techniques classiques d'analyse, il ne faut pas perdre de vue que ce sont les moyens d'extraction chimique qui auront toujours la faveur des chimistes du sol, pour leur rapidité et leur facilité d'emploi.

Le dosage du zinc extrait au pH du sol, du fait des très faibles quantités de zinc qui sont déplacées, nécessite néanmoins l'emploi de techniques particulières de concentration des extraits et un appareillage de mesure en spectrophotométrie d'absorption atomique.

Ce mode de détermination du taux de zinc dans le sol fournit, comme le calcul du zinc désorbé, une bonne corrélation avec l'absorption du zinc par le Maïs, voisine également de 90 % pour un seuil critique de 0,16 mg de zinc extrait par kg de terre.

Cette technique peut constituer une méthode de routine pour l'analyse chimique du sol appliquée au zinc, notamment dans ses rapports avec l'alimentation du Maïs.

Par ses possibilités plus ouvertes dans le domaine des échanges ioniques entre le sol et la plante, l'analyse dynamique du sol offre, grâce à la détermination de la vitesse de désorption du zinc, un vaste champ d'application en Agronomie.

En recherchant des éléments nouveaux d'appréciation des conditions de la fourniture du zinc à la plante et des diagnostics de carence, on a voulu apporter une contribution à l'ensemble des très nombreux travaux consacrés au zinc et essayer de fournir une réponse aux problèmes posés plus spécialement par l'alimentation du Maïs.

Ce travail se situe ainsi à la fois au niveau des préoccupations générales de la Science du Sol et de celles particulières des équipes du Centre de Recherches de l'I. N. R. A. à Bordeaux.

B I B L I O G R A P H I E

1. ALBEN, A.O., BOGGS H.M., 1936. Zinc content of soils in relation to rosette. Soil Sci. 41, 329-332.
2. ALLISON R.V., BRYAN O.C., HUNTER J.M., 1927. Florida Agric. Expt. Sta. Bull. 190.
3. ALSTON A.M., McCONAGHY S., 1965. The EDTA extractable copper and zinc contents of soils in Northern Ireland. Res. Agric. Res. Minist. Agric. Nth. Ire. 14, 49-59.
4. ANSELME C., BOURGEOIS M., 1958. Carence et maladie cryptogamique sur LINUM USITATISSIMUM. C.R. Acad. Agric. 19, 2, 1958.
5. BARBIER G., TYSKIEWICZ E., 1952. Mobilité des ions phosphoriques "fixés" dans le sol, étudiée au moyen de P^{32}. Assoc. Internat. de la Sc. du Sol , commission 2 et 4, 2-79.
6. BARBIER G., LESAINT M., TYSKIEWICZ E., 1954. Recherches au moyen d'isotopes sur les phénomènes d'autodiffusion dans le sol et sur l'alimentation des plantes. Ann. agron. 5, 923-959.
7. BARON H., 1955. Simultaneous extraction and determination of the easily soluble fractions of the trace element boron, iron, cobalt, copper, manganese, molybdenum and zinc in soil. Landw. Forsch. 7, 82-89.
8. BAUER A., LINDSAY W.L., 1963. Effect of soil temperature and incubation on zinc availability. Colorado State University.
9. BAUER A., LINDSAY W.L., 1965. The effect of soil temperature on the availability of indigenous soil zinc. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 29, 413-416.
10. BAUGHMAN M.M., 1956. The effect of organic matter on the retention of zinc by the soil. Dissertation abstract, 16, 839.
11. BECKWITH, R.S., 1955. Studies of soil manganese. I. Australian J. Agr. Research 6, 299-307.
12. BERGH H., 1947. Plant available zinc and the amount of zinc found in plant tissues in growth experiments. Kgl. Norske Videnskabs,, Forh. 20, 41-44.
13. BERNHEIM P., QUINTIN M., 1950. Etude de l'équilibre dans les solutions de zincate alcalin. C.R. Acad. Sci. Paris 230, 388-390.
14. BLANCHET R., 1958. Energie d'adsorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes. Thèse, Paris.

15. BLANCHET R., 1965. Quelques aspects récents des études relatives à l'alimentation minérale des plantes dans le sol. Sci. du Sol, 2, 109-119.

16. BLANCHET R., 1966. Influence des propriétés physico-chimiques des sols sur la disponibilité des ions minéraux à l'égard des plantes (cations principalement). Congrès Intern. Sci. du Sol, Aberdeen 195-206, chimie du sol et fertilité.

17. BLANCHET R. et BOSC M., 1967. Etude des principaux facteurs déterminant les mouvements d'ions potassium du sol vers un modèle de racine. C.R. Acad. Sci. Paris, t.265, 1970-1973.

18. BOAWN L.C., VIETS F.G. Jr., CRAWFORD C.L., NELSON J.L., 1960. Effect of nitrogen carrier, nitrogen rate, zinc rate, and soil pH on zinc uptake by sorghum, potatoes and sugar beets. Soil Sci. 90, 329-337.

19. BOULD C., NICHOLAS D.J.D., TOLHURST J.A., POTTER J.M.S., 1953. Zinc deficiency of fruit trees in great Britain. Journ. Hort. Sci. 28, 260-267.

20. BRAY G.T., 1942. Ionic competition in base exchange reactions. J. Amer. Chem. Soc., 64, 354.

21. BROADBENT F.E., OTT J.B., 1957. Soil organic matter. Metal complexes. I. Factors affecting retention of various cations. Soil Sci. 83, 419-427.

22. BRODA E., 1965. Mécanisme de la fixation d'oligoéléments par les végétaux (expériences à l'aide de Zn-65). Isotopes and radiation in soil. Plant nutrition studies. Intern. Atom. En. Ag. Vienna, 1965, 207-215.

23. BROWN A.L., 1950. Zinc relationships in Aiken clayloam. Soil Sci. 69, 349-358.

24. BROWN A.L., KRANTZ B.A., MARTIN P.E., 1962. Plant uptake and fate of soil applied zinc. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26, 167-170.

25. BROWN J.C., 1963. Interactions involving nutrient elements. Annu. Rev. Plant Physiol., 93-104.

26. BURLESON C.A., DACUS A.D., GERARD C.J., 1961. The effect of phosphorus fertilization on the zinc nutrition of several irrigated crops. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 25, 365-368.

27. CALVET R., 1967. La diffusion dans les systèmes argile-eau. Mise au point bibliographique. Ann. Agron. 18, 2, 217-236 ; 18, 4, 429-444.

28. CHABANNES J., TROCME S., BARBIER J., 1949. Observations sur la carence zincique du pommier. C.R.Acad. Agric. 36, 624-626, et Ann. Agron. 1, 362-367, 1950.

29. CHANDLER W.H., HOAGLAND D.R., HIBBARD P.L. Little leaf or rosette in fruit trees. Proc.Amer. Soc. Hort. Sci. 28, 556-560 (1931) ; 255-263 (1932) ; 30, 70-86 (1933) ; 31, 11-19 (1934).

30. CHANDLER W.H., 1937. Zinc as a nutrient for plants. Botan. Gaz. 98, 625-646.

31. CHAUSSIDON J., 1963. Rappel de quelques principes de physico-chimie appliquée à l'ensemble sol - solution - plante. Bull. Soc. Fr. Physiol. Vég. 9, 220.

32. CLARKE A.L., GRAHAM E.R., 1968. Zinc diffusion and distribution coefficients in soil as affected by soil texture, zinc concentration and pH Soil Sci. 105, 409-418.

33. COTTENIE A., BALLEKENS M., VAN DEN HENDE A., 1960. Quelques observations concernant la dialyse en tant que nouveau moyen auxiliaire pour l'analyse chimique du sol. Pédologie, 10, 250-260, Gand.

34. COTTENIE A., GABRIELS R., 1966. Fractionnement des éléments mineurs et leur accessibilité. Congr. Intern. Sci. du Sol, Aberdeen ; Chimie du sol et fertilité, 247-253.

35. DARTIGUES A., DELMAS J., LUBET E., ROUTCHENKO W., 1963. Premiers résultats sur l'étude de la carence en zinc dans le Sud-Ouest. C.R. Acad. Agric. Fr., 266-279.

36. DARTIGUES A., 1964. Les déficiences en zinc chez les végétaux et leurs causes. Revue bibliographique. Ann. Agron. 15(6), 667-691.

37. DARTIGUES A., 1966. Application d'une technique simple pour le dosage chimique du zinc dans les sols et les végétaux. Ann. Agron. 17(1) 75-89.

38. DARTIGUES A., LUBET E., 1967. Relation entre le pH du sol et la manifestation de la carence en zinc du maïs dans un secteur du Bassin de l'Adour ; possibilités et limites d'un diagnostic par l'analyse du sol. Ann. Agron. 18(3), 285-299.

39. DARTIGUES A., 1967. Compte rendu de travaux sur l'alimentation en zinc du maïs. D. E. A. Fac. Sci., Bordeaux.

40. DARTIGUES A., LUBET E., 1968. Résultats d'expérimentations culturales sur la carence et la toxicité du zinc dans quelques sols du Sud-Ouest. Bull. Ass. Fr. Et. Sol 5, 19-31.

41. DARTIGUES A., SINGH Y., 1968. Interaction phosphore-zinc chez le maïs jeune (non publié).

42. DELMAS H.G., BERNHARD R., 1951. La carence en zinc des arbres fruitiers. B.T.I. 60.

43. DELMAS H.G., 1953. Sur un cas de dépérissement des pommiers dans la haute vallée du Tech (P.O.). C.R. Acad. Agric. 13, 5.

44. DELMAS H.G., 1955. Le dépérissement des cerisiers de la région de Céret. C.R. Acad. Agric. 20, 4,

45. DEMUMBRUM L.E., JACKSON M.L., 1956. Copper and zinc exchange from dilute neutral solutions by soils colloïdal electrolytes. Soil Sci. 81, 353-357.

46. DUNHAM S.W., 1956. Cation exchange properties of the roots of some ornemental plant species. Proc. Amer. Soc. Hortic. 68, 556-563.

47. ELGABALY M.M., JENNY H., 1943. Cation and anion interchange with zinc montmorillonite clays. J.Phys. Chem. 47, 399-408.

48. FORTINI C., CARDAS G., PANELLA S., 1966. Valutazione quantitativa delle frazioni solforate assimilabili e di riserva del terreno e delle loro velocita di rinnovamento (Agrochimica, vol. 10(3) 281-300.

49. FREJAT A., ANSTETT A., LEMAIRE F., 1967. Capacité d'échange de cations des systèmes radiculaires et des sols, et leurs relations avec l'alimentation minérale. Ann. Agron.18(1), 31-64.

50. GOLDSCHMIDT V.M., 1954. Geochemistry. Oxford Univ. Press, Clarendon.

51. GRUNES D.L., BOAWN L.C., CARLSON C.W., VIETS F.G. Jr., 1961. Zinc deficiency of corn and potatoes as related to soil and plant analyses. Agron. J. 53, 68-70.

52. GYUL'AKHMEDOV A N., 1963. Determination of trace elements in soil. Mikroelementy, 5, 45-49 (russe).

53. HANWAY J.J., 1963. Growth stages of corn (Zea mays L.). Agr. J. 55(5), 487.

54. HIBBARD P.L., 1940. The chemical studies of zinc in the soil with method of analysis. Hilgardia, 13, 1-29.

55. HIMES F.L., BARBER S.A., 1957. Chelating ability of soil organic matter. Soil Sci.Soc. Amer. Proc. 21, 368-373.

56. HOAGLAND D.R., CHANDLER W.R., HIBBARD P.L., 1936. Little leaf or rosette of fruit trees. V./ Effect of zinc on the growth of plants of various types in controlled soil and water culture experiments. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 33, 131-141.

57. JAVILLIER M., 1907. Le zinc chez les plantes. Ann. Inst. Pasteur, 22, 720-727.

58. JAVILLIER M., 1912. L'influence du zinc sur l'utilisation par Aspergillus niger du sucre, de l'azote et des minéraux. C.R. Acad. Sci. 155, 190-193.

59. JAVILLIER M., 1914. Utilité du zinc pour la croissance de l'Aspergillus niger. C.R. Acad. Sci. 158, 1216-1219.

60. JAVILLIER M., 1948. Déficience en zinc chez les plantes cultivées. C.R. Acad. Agric. 34, 176-177.

61. JENNY H., OVERSTREET R., AYERS A.D., 1939. Contact depletion of barley roots as revealed by radioactive indicators. Soil Sci. 48, 9-24.

62. JENSEN H.L., LAMM C.G., 1963. The zinc status of Danisch soils. Tidsskr. Planteavl. 66, 781-801.

63. JONES H.W., GALL O.E., BARNETTE R.M., 1936. Reaction of zinc sulfate with the soil. Fla. Agric. Expt. Sta. Bull. 298, 5-43.

64. JOUIS T., LECACHEUX M.T., 1964. Une méthode de routine pour le dosage du zinc dans les sols. Application aux sols de la Haute-Normandie. Ann. Agron. 15, 499-510.

65. JURINAK J.J., THORNE D.W., 1955. Zinc solubility under alkaline conditions in a zinc-bentonite system. Soil Sci. Amer. Proc. 19, 446-448.

66. KHANNA S.S., STEVENSON F.J., 1962. Metallo-organic complexes in soils. I. Potentiometric titration of some soil organic matter isolates in the presence of transition metals. Soil Sci. 93, 298-305.

67. KRAUSKOPF K.B., 1956. Econ. Géo. 50, 411-463.

68. LAGERWERF J.V., 1960. The contact exchange theories amended. Plant and Soil, 13, 253-264.

69. LAGATU H., MAUME L. Ann. Sci. Agron. : 1930, 596-653 ; 1932, 306-362 ; 1933, 1-52 ; 1934, 246-257.

70. LAKANEN E., 1962. On the analysis of soluble trace elements. Ann. Agric. fenn. I, 109-117.

71. LIPMAN C.B., SOMMER A.L., 1928. Zinc and boron for plants. Science, N.Y. 67, 12.

72. LUNDEGARTH H., 1942. Electrochemical relations between the root systems and the soil. Soil Sci. 51, 177-189.

73. LYMAN C., DEAN L.A., 1942. Zinc deficiency of pine apples in relation to soil and plant composition. Soil Sci. 54, 315-324.

74. MARTENS D.C., 1964. Comparison of methods for the estimation of soil available zinc. Diss. Abstr. 25, 4.

75. MARTENS D.C., CHESTERS G., PETERSON L.A., 1966. Factors controlling the extractability of soil zinc. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 30, 67-69.

76. MARTENS D.C., 1968. Plant availability of extractable boron, copper, zinc, as related to selected soil properties. Soil Sci. 106, 23-28.

77. MASON B., 1960. Principles of geochemistry. 2nd ed., Wiley, N.Y.

78. MAZE P., 1914. Influences respectives des éléments de la solution minérale sur le développement du maïs. Ann. Inst. Pasteur 28, 21-46.

79. MAZE P., 1915. Détermination des éléments minéraux rares nécessaires au développement du maïs. C.R. Acad. Sci. 160, 211-214.

80. MAZE P., 1919. Ann. Inst. Pasteur, 33, 139-173.

81. MELSTED S.W., BRAY R.H., 1947. Base exchange equilibrium in soils and other exchange materials. Soil Sci. 63, 209.

82. MILLER M.H., OHLROGGE A.J., 1958. Water soluble chelating agents in organic materials. I. Characterization of chelating agents and their reactions with trace metals in soils.
2. Influence of chelate containing materials on the availability of trace metals to plants. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 22, 225-231.

83. MISRA S.G., SHARMAN M.D., 1961. Studies on the release of adsorbed copper by soils and compost. Soil and Plant Food, 6, 103-105 (Japon).

84. MITCHELL R.L., 1956. Analyse des sols et oligoéléments. O.E.C.E.

85. MORTENSEN J.L., 1963. Complexing of metals by soil organic matter. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27, 179-186.

86 - MULDER E.G., 1948. Carences zinciques chez les arbres fruitiers en Europe. C.R. Acad. Agric. 11/2/48.

87. MULDER E.G., 1950. Zinc deficiency of fruit trees in Europe. Lotsya. 3, 85-86, Soils and Fert. 14, 415.

88. MULLER J., 1963. Données expérimentales sur les phénomènes de contact entre particules et racines. Bull. Soc. Fr. Physiol. Vég. 9, 223-232.

89. NAVROT J., RAVIKOVITCH S., 1968. Zinc availability in calcareous soils : Relation between "available" zinc and response to zinc fertilization. Soil Sci. 105, 184-189.

90. NELSON J.L., MELSTED S.W., 1955. The chemistry of zinc added to soil and clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19, 439-443.

91. NELSON J.L., BOAWN L.C., VIETS F.G. Jr., 1959. A Method of assessing zinc status of soils using acid-extractable zinc and titrable alkalinity values. Soil Sci. 88, 275-283.

92. NICHOLAS D.J.D., 1950. Use of Aspergillus niger for determining Mg, Cu, Zn and Mo in soils. Journ. Sci. Food and Agr. I, 339.

93. NOWOSIELSKA B., 1966. The effect of different long-term treatments on the zinc content of soils. Roczn. Nauk. Roln.91 A, 429-439.

94. RANADIVE S.J., NAIK M.S., DAS N.B., 1964. Copper and zinc status of Maharashtra soils. J. Indian Soc. Soil Sci. 12, 243-248.

95. RAVIKOVITCH S., MARGOLIN M., NAVROT J., 1968. Zinc availability in calcareous soils : I. Comparison of chemical extraction methods for estimation of plant "available" zinc. Soil Sci. 105, 57-61.

96. RINKIS G., ATLAVINA S., 1965. Determination of available amounts of trace elements : Cu - Zn - Mn - Fe, in carbonate soils. Latv. PSR. Zinat. Akad. Vestis. 4, 75-86.

97. ROUTCHENKO W., 1961. Détermination d'une carence en zinc sur maïs. C.R. Acad. Agric. Fr. 57, 739-741.

98. ROUTCHENKO W., 1967. Appréciation des conditions de la nutrition minérale des plantes basée sur l'analyse des sucs extraits des tissus conducteurs. Ann. Agron. 18(4), 361-402.

98 b. RUELLAN A., DELETANG J., 1967. Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols (O.R.S.T.O.M., Initiations-Documentations Techniques n°5, 1-123).

99. SHAW E., DEAN L.A., 1952. Use of dithizone as an extractant to estimate the zinc nutrient status of soils. Soil Sci. 73, 341-347.

100. SINGH Y., DARTIGUES A., 1970. Efficiency of polyphosphates and orthophosphates in zinc deficient soils. Plant and Soil 32 (à paraître)

101. SOMMER A.L., LIPMAN C.B., 1926. Evidence of the indispensable nature of zinc and boron for higher green plants. Plant Physiol.1, 231-249.

102. SOMMER A.L., 1928. Further evidence of the essential nature of zinc for the growth of higher green plants. Plant Physiol. 3, 217-221.

103. STEWART J.A., BERGER K.C., 1965. Estimation of available zinc using magnesium chloride as extractant. Soil Sci. 100, 244-250.

104. SWAINE D.J., 1955. The trace element content of soils. Commonwealth Bur. Soil Sci. Tech. Commun. n° 48.

105. TEPE W., 1956. Die Bestimmung der Bodenleistung mit ionenanstanscher im Hinblick auf die Ernährung der Pflanzen. Landw. Forsch.7, 83.

106. THORNE D.W., LAWS W.D., WALLACE A., 1942. Zinc relationships of some Utah soils. Soil Sci. 54, 463-468.

107. TRIERWEILER J.F., 1966. Soil test for evaluating plant available zinc. Diss. Abstr. 27, 6, 1687 B-1688 B.

108. TUCKER T.C., KURTZ L.T., LYNCH D.L., 1953. Zinc status of some Illinois soils as estimated by an Aspergillus niger method. Soil Sci. Soc. Amer.Proc. 17, 111-114.

109. TUCKER T.C., KURTZ L.T., 1955. A comparison of several chemical methods with the bio-assay procedure for extracting zinc from soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19, 477-481.

110. ULRICH A., JOHNSON C.M., 1959. Plant analysis and analytical methods. Calif. Agric. Exper. Sta. Bull. 766, 71-76.

111. VIETS F.G. Jr., BOAWN L.C., CRAWFORD C.L., 1954. Zinc contents and deficiency symptoms of 26 crops grown on a zinc deficient soil. Soil Sci. 78, 305-316.

112. VINOGRADOV A.P., 1959. The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. Akad. Nauk S.S.S.R.

113. VIRO J., 1955. Use of EDTA in soil analysis. Soil Sci. 79, 459-465.

114. WALLACE A., MUELLER R.T., LUNT O.R., ASHCROFT R.T., SHANNON L.M., 1955. Comparisons of five chelating agents in soils in nutrient solutions and in plant responses. Soil Sci. 80, 101-108.

115. WALLACE A., HEIMADAN N., 1962. Use of EDDHA as a means of testing soils for available iron. (In "A decade of synthetic chelating agents in inorganic plant nutrition", 131-134. Ed. Brothers Inc. Arm. Arbor., Michigan).

116. WARD R.C., LANGIN E.J., ALSON R.A., STUMENHOLTZ D.D., 1963. Factors responsible for poor response of corn and grain sorghum to phosphorus fertilization. III. Effects of soil compaction, moisture level and other properties on P-Zn relations. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27, 326-329.

117. WEAR J.I., SOMMER A.L., 1945. Acid-extractable zinc of soils in relation to the occurence of zinc deficiency symptoms of corn. A method analyses. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 12, 143-144.

118. WEAR J.I., EVANS C.E., 1960. Relationship of zinc uptake by corn and sorghum to soil zinc measured by three extractants. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 32, 543-546.

119. WIKLANDER L., 1958. The soil. (dans "Handbuch der Pflanzen Physiologie". Springer Verlag, Berlin).

120. YOSHINORI K., 1963. Distribution of total and 0,1 N HCl extractable zinc in Hawaiian latosolic profiles. (University Hawai).